

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT
FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

UNTER MITWIRKUNG DER FACHGRUPPE ANALYTISCHE CHEMIE
DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

VERTRETEN DURCH

H. KIENITZ W. KOCH H. LUTHER H. SPECKER

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

166. BAND, 5. HEFT

MIT 30 ABBILDUNGEN IM TEXT

(ABGESCHLOSSEN AM 20. MÄRZ 1959)



SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
J.F. BERGMANN · MÜNCHEN

1959

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*. Bis Band 59 (1919) Wiesbaden, C.W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C.W. Kreidel, und München, J. F. Bergmann, Band 53—127 (1944) München, J. F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die „Zeitschrift für analytische Chemie“ erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 54,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen“ selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie“ enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

**Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.**

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als $1\frac{1}{2}$ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

Springer-Verlag

Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28—30

Fernsprecher 279 01

Berlin-Wilmersdorf, Heidelberger Platz 3

Fernsprecher 83 03 01

J. F. Bergmann

München 27, Trogerstraße 56

Fernsprecher 44 05 35

Band 166	Inhaltsverzeichnis	Heft 5
	Originalabhandlungen	Seite
BOEF, G. DEN, Die Anwendung von Kaliummanganat in der quantitativen Analyse. I. Allgemeines. Mit 2 Textabbildungen		321
DIEMAIR, W., und K. FRANZEN, Zur Analytik der Sorbinsäure. II. Teil. Mit 5 Textabbildungen.		325
WEBER, TH., und K. CRUSE, Untersuchungen an Metall-Legierungen und Salzgemischen mit Hochfrequenz. Mit 23 Textabbildungen.		333
TEWARI, S. N., and D. N. TRIPATHI, Circular Paper Chromatographic Technique for the Separation of Mixtures of Sulpha-drugs		356
TEWARI, S. N., and D. N. TRIPATHI, Toxicological Investigations of Microquantities of Alkaloids by Ring Paper Chromatography		357
WILSON, R. F., and L. J. BAYE, Gravimetric Determination of Palladium with 2-(o-Hydroxyphenyl) Benzoxazole		359
ZIEGLER, M., und H.-G. HORN, Die Trennung der Molybdäns von Vanadium durch Extraktion als Tributylammonium-molybdän-thioglykolat		362

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Die Anwendung von Kaliummanganat in der quantitativen Analyse

I. Allgemeines

Von

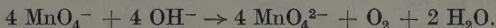
G. DEN BOEF

Mit 2 Textabbildungen

(Eingegangen am 12. Juli 1958)

Außer in saurer Lösung wird Kaliumpermanganat auch in alkalischen Lösungen als Oxydationsmittel in der quantitativen Analyse angewendet.

Die praktischen Anwendungen in saurem Gebiet sind viel zahlreicher als die in alkalischen Lösungen, weil in dem letzten Fall die Bestimmungen meist von der Selbstzersetzung von Permanganat in Manganat und Sauerstoff gestört werden:



Infolgedessen treten Titrierfehler auf. Um die Größe dieser Fehler kennen zu lernen, ist es wichtig, die Geschwindigkeit der Reaktion von Permanganat mit Lauge zu messen. Diese Reaktion ist von SYMONS⁸ und von JEZOWSKA-TRZEBIATOWSKA u. Mitarb.⁶ untersucht worden. Die Letzten haben außerordentlich hohe Geschwindigkeiten gemessen, die unter denselben Bedingungen weder von CARRINGTON u. SYMONS³ noch von uns bestätigt werden können.

Die von uns bestätigten Messungen von SYMONS wurden ausgeführt in Laugekonzentrationen von 3—8 m. Es war für die Kenntnis der Titrierfehler erwünscht, die Geschwindigkeit der Reaktion vor allem auch im Gebiet von niedrigen Laugekonzentrationen zu kennen.

Wir haben die Zersetzung von 10^{-4} — $4 \cdot 10^{-2}$ m Kaliumpermanganat in 0,1 — 8 m NaOH-Lösungen aus praktischen Gründen bei 35° C nachgeprüft.

Experimenteller Teil

Über die Herstellung von Kaliummanganat und das benutzte Natriumhydroxyd wird an anderer Stelle² ausführlich berichtet. Die Bestimmung des Reaktionsgemisches wurde für die niedrigen Konzentrationen spektrophotometrisch und für die höheren Konzentrationen jodometrisch durchgeführt.

Die Resultate der kinetischen Untersuchungen sind in zwei graphischen Darstellungen wiedergegeben.

In Abb. 1 ist der Einfluß der NaOH-Konzentration dargestellt. Die Permanganatkonzentration ist in all diesen Versuchen $3 \cdot 10^{-3}$ m ($0,015$ n

in der üblichen Bezeichnung). Die Laugekonzentration ist bei jeder Kurve angegeben. In Abb. 2 findet man den Einfluß der Anfangskonzentration von Kaliumpermanganat. Auf der einen Achse steht die Reaktionszeit in Minuten, auf der anderen der Bruchteil des Permanganats, der schon zersetzt ist. Alle Versuche in Abb. 2 sind bei der Laugekonzentration 2 m ausgeführt.

Aus den beiden Darstellungen geht klar hervor, daß vor allem im Anfang der Reaktion große Sauerstoffverluste auftreten. Besonders bei

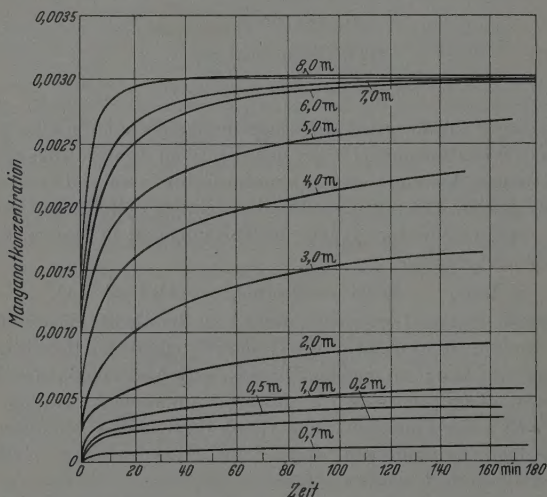


Abb. 1 Einfluß der NaOH-Konzentration auf die Zersetzung von Permanganat

verdünnten Lösungen ist die Zersetzung relativ erheblich, es können in wenigen Minuten viele Prozente des vorhandenen Kaliumpermanganats in Manganat verwandelt werden.

Trotzdem haben viele Autoren mit Permanganat in alkalischer Lösung quantitative Bestimmungen ausgeführt. Besonders STAMM⁷ sowie ISSA u. Mitarb.⁵ haben eine systematische Forschung auf diesem Gebiet durchgeführt. STAMM hat hauptsächlich die quantitative Bestimmung von organischen Verbindungen untersucht. Er setzt die organische Verbindung einem Gemisch von Permanganat und Lauge zu. Nach der vollständigen Oxydation wird die Lösung angesäuert und der Überschuß an Permanganat mit Oxalsäure bestimmt.

Aus dem oben Gesagten geht hervor, daß jedes Gemisch von Permanganat und Lauge sofort Sauerstoff entwickelt, was Titrierfehler verursacht. Diese Fehler sind um so größer je kleiner die Anfangskonzen-

tration von Permanganat und je größer die Laugekonzentration ist. Die Bemerkung von STAMM, daß man bei genauem Befolgen der Arbeitsvorschriften den Fehler auf 0,5% beschränken könne, ist offenbar nur bei hoher Anfangskonzentration von Permanganat gültig (STAMM arbeitete mit etwa 0,1 m Permanganatlösungen).

Die Methode von STAMM ist daher für genaue oxydimetrische Bestimmung kleiner Stoffmengen ungeeignet.

In den letzten Jahren haben ISSA u. Mitarb. ebenfalls viele Bestimmungen, hauptsächlich anorganischer Verbindungen, mit Permanganat in alkalischen Lösungen beschrieben. Abweichend von STAMM wird die ganze Bestimmung in alkalischer Lösung durchgeführt. Bald wird eine neutrale Permanganatlösung der alkalischen Lösung des zu bestimmenden Stoffes zugesetzt, bald wird umgekehrt der zu bestimmende Stoff einer alkalischen Permanganatlösung zugefügt.

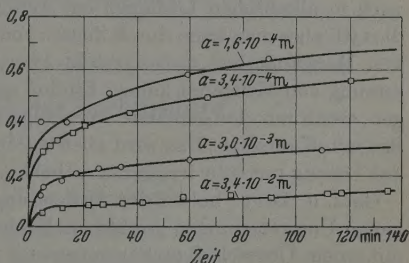


Abb. 2 Einfluß der Anfangskonzentration von Kaliumpermanganat

Gewisse Stoffe (z. B. Selenit) reduzieren Permanganat nicht weiter als bis zu Manganat, mit anderen Stoffen (Arsenit, Tellurit) erfolgt jedoch Reduktion bis Mangandioxyd.

Neu in den Untersuchungen von ISSA ist der Zusatz von Tellursäure in Anlehnung an einen Befund von ТОМЧЕК⁹. In Anwesenheit von Tellursäure bildet sich bei diesen Bestimmungen kein Niederschlag von Mangandioxyd, sondern das vierwertige Mangan bleibt wahrscheinlich kolloidal in Form einer Verbindung mit Tellursäure gelöst. Dies ist eine wesentliche Verbesserung der Bedingungen für diese Analysen, weil sich die Platinelektrode bei den potentiometrischen Bestimmungen viel besser und schneller einstellt, wenn kein Niederschlag von Mangandioxyd gebildet wird.

In einigen Fällen werden Bariumionen zugesetzt, um die Reduktion von Permanganat beim sechswertigen Manganat zum Halten zu bringen.

Dennoch haben auch die Bestimmungen von ISSA dieselben und noch größere Nachteile als die Methode von STAMM. Wenn man überlegt, daß in der Nähe des Äquivalenzpunktes der Bestimmungen die Permanganatkonzentration niedrig ist, dann ist es ganz klar, daß Sauerstoffverluste und deshalb Titrierfehler auftreten müssen. Daß ISSA u. Mitarb. in bestimmten Fällen auch in ziemlich starker Lauge und bei niedriger Permanganatkonzentration genaue Resultate erhalten haben, ist einem Fehlerausgleich zuzuschreiben. Einerseits wird Permanganat noch weiter

als zu Manganat oder Mangandioxyd reduziert, während andererseits Sauerstoff durch Selbstzersetzung in die Luft entweicht. Unter gewissen Bedingungen können sich diese zwei Fehler offenbar völlig ausgleichen.

Aus den Zersetzungskurven von Permanganat geht hervor, daß bei zunehmendem Manganatgehalt der Lösungen die Sauerstoffentwicklung allmählich sehr langsam wird. Wenn man statt Permanganat die oxydimetrischen Bestimmungen in alkalischen Lösungen mit *Manganat* ausführt sind nur geringe Sauerstoffverluste und Titrierfehler zu erwarten, auch bei recht verschiedenen Alkalitäten. Zwar zersetzt sich Manganat auch in alkalischen Lösungen ein wenig in Permanganat und Mangandioxyd, aber man kann durch Zusatz von Tellursäure die Vorratslösungen von Manganat fast unbeschränkt klar halten. Außerdem hat die Zersetzung von Manganat keinen Einfluß auf den Titer der Manganatlösungen, wenn nur das gebildete Permanganat sich nicht unter Abgabe von Sauerstoff zersetzt. Das wird aber bei einem Überschuß an Manganat in der Lösung nur sehr langsam geschehen.

GALL u. DITT⁴ haben der Anwendung von Manganat in der Analyse einige Untersuchungen gewidmet. Nach der Oxydation wird die Lösung mit einem Überschuß an Säure versetzt und mit Oxalsäure titriert.

Seit der Arbeit von GALL u. DITT sind keine Untersuchungen mehr über die Anwendung von Manganat veröffentlicht worden.

In unserem Laboratorium haben wir festgestellt, daß Manganat für die Analyse in alkalischen Lösungen (0,5 — 4 m Lauge) durchweg bessere Resultate gibt als Permanganat. Nur ist die Anwendung beschränkt auf die Bestimmung solcher Stoffe, die Permanganat und Manganat bis zum vierwertigen Zustand des Mangans reduzieren. Über einige Anwendungen wird nachstehend berichtet. Weitere Anwendungen werden bald in dieser Zeitschrift veröffentlicht werden.

Zusammenfassung

Oxydimetrische Bestimmungen mit Kaliumpermanganat in alkalischen Lösungen bringen Titrierfehler mit sich. Diese Titrierfehler werden verursacht durch Selbstzersetzung von Permanganat in Manganat und Sauerstoff und sind um so größer je kleiner die Anfangskonzentration von Permanganat und je größer die Laugekonzentration ist.

Für Bestimmungen von Stoffen, die Permanganat bis zu Mangandioxyd reduzieren, kann man diese Fehler durch Verwendung von Manganat verhüten.

An dieser Stelle möchte ich Fräulein A. DAALDER für die genaue Durchführung der kinetischen Experimente danken.

Literatur

- ¹ DEN BOEF, G.: Diss. Amsterdam 1958. — ² DEN BOEF, G., H. J. VAN DER BEEK u. Th. BRAAF: Recueil Trav. chim. Pays-Bas **77**, 1064 (1958). — ³ CARRINGTON, A., u. M. C. R. SYMONS: J. chem. Soc. (London) **1956**, 3373. — ⁴ GALL, H., u. M. DITT: diese

Z. 87, 333 (1932). — ⁵ ISSA, I. M., u. S. A. AWAD: Analyst 78, 487 (1953); vgl. diese Z. 145, 221 (1955). — Weiter eine ganze Reihe Veröffentlichungen von I. M. ISSA u. Mitarb., hauptsächlich in Anal. chim. Acta (Amsterdam) in den Jahren 1954–1956. — ⁶ JEZOWSKA-TRZEBIATOWSKA, B., J. NAWOJSKA u. M. WRONSKA: Bull. Acad. Pol. Sci., Cl. III 1, 311 (1953); Cl. III 2, 447 (1954). — ⁷ STAMM, H.: Die Reduktion von Permanganat zu Manganat als Grundlage eines neuen Titrationsverfahrens. Akad. Verlag Halle, 1937. — ⁸ SYMONS, M. C. R.: J. chem. Soc. (London) 1953, 3956. — ⁹ TOMÍČEK, O., O. PROČKE u. V. PAVELKA: Collect. czechoslov. chem. Commun. 11, 449 (1939).

Dr. G. DEN BOEF, Laboratorium voor Analytische Scheikunde,
Nieuwe Achtergracht 125, Amsterdam (Holland)

Aus dem Universitäts-Institut für Lebensmittelchemie Frankfurt a. M.

Zur Analytik der Sorbinsäure

II. Teil

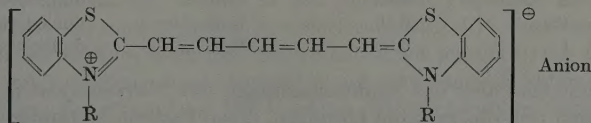
Von

W. DIEMAIR und K. FRANZEN

Mit 5 Textabbildungen

(Eingegangen am 17. Oktober 1958)

In einer vorangegangenen Veröffentlichung* haben wir über Nachweis- und Bestimmungsmethoden der Sorbinsäure berichtet, insbesondere über das spektrophotometrische Verfahren nach D. MELNICK u. F. LUCKMANN, das aber trotz vereinfachender Verbesserungen eine quantitative Bestimmung der Sorbinsäure in biologischen Lösungen nicht erlaubt. Dies ist bedingt durch die Übereinanderlagerung von spezifischen und unspezifischen Absorptionen der neben der Sorbinsäure regelmäßig auftretenden wasserdampfflüchtigen Begleitstoffe. Es wurde daher nach einer spezifischen Reaktion gesucht, die nach Möglichkeit photometrisch ausgewertet werden konnte. In orientierenden Versuchen wurde festgestellt, daß die Sorbinsäure mit 2-Methyl-mercapto-benzthiazol-p-äthyltoluolsulfonat (Benzthiazol = BT) und Essigsäureanhydrid in der Wärme unter Farbstoffbildung reagiert**. Dabei wird die Sorbinsäure durch Kochen mit Essigsäureanhydrid in das Anhydrid übergeführt, das mit dem quaternären BT unter Bildung eines grünen Pentacyaninfarbstoffes reagiert:



* diese Z. 166, 246 (1959).

** Diese Untersuchungen wurden gemeinsam mit Herrn Professor Dr. A. SIEGLITZ, jetzt München, durchgeführt.

Experimenteller Teil

Die angegebene Farbreaktion wurde zunächst hinsichtlich der Beständigkeit des grünen Farbtons und der Empfindlichkeit der Reaktion untersucht. Wir versetzten jeweils 10, 20 und 30 mg Sorbinsäure mit 3 ml Essigsäureanhydrid und kochten 1 min lang in einem 50 ml-Rundkölbchen unter Rückflußkühlung; hierauf wurden verschiedene Mengen des Reagens zugegeben und wieder etwa 4 — 5 min lang zum Sieden erhitzt.

Die Färbungen (vgl. Tab. 1) weisen keinen einheitlichen Farbton auf und sind nur wenige Minuten beständig.

Tabelle 1. *Reaktion der Sorbinsäure mit Benzthiazolreagens*

Sorbin- säure mg	Reagens g	Färbung
10	5	keine Grünfärbung
10	3	keine Grünfärbung
10	1	keine Grünfärbung
20	5	Grünfärbung, die beim Erkalten verschwindet
20	3	schwache Grünfärbung, die beim Erkalten verschwindet
20	1	schwache Grünfärbung, die beim Erkalten verschwindet
30	5	grünbraune Farblösung, die beim Erkalten zu einer grünbraunen Masse erstarrt
30	3	dunkelgrüne Lösung, die beim Erkalten erstarrt
30	2	grüne Lösung, die beim Erkalten eine bräunliche Farbe annimmt
30	1	keine Grünfärbung

Tabelle 2. *Reaktion der Sorbinsäure mit Benzthiazol und Natriumacetat*

Sorbinsäure mg	Reagens g	Na-acetat g	Färbung
30	3	0,5	dunkelgrün
20	2	0,5	dunkelgrün
10	1	0,5	dunkelgrün
10	0,5	0,5	dunkelgrün
10	0,25	0,5	dunkelgrün
10	0,25	1,0	hellgrün
10	0,25	0,25	schwarzgrün
10	0,25	0,10	schwarzgrün
10	0,10	0,10	schwarzgrün
2	0,10	0,10	dunkelgrün
1	0,10	0,10	dunkelgrün
1	0,05	0,05	dunkelgrün

Versetzt man aber das Reaktionsgemisch mit *Natriumacetat* p. a., so erhält man tiefgrün gefärbte Lösungen, deren Farbton beständig ist.

Wie aus der Tab. 2 ersichtlich ist, hängt die Intensität der Färbung von der Menge der zugegebenen Reagentien ab. Je weniger Natriumacetat zugegeben wird, desto intensiver wird die Färbung. Auf diese Weise

läßt sich als optimale Menge bei Natriumacetat 50 mg, bei BT 30 mg ermitteln. Bei Zugabe von entwässertem Natriumacetat erhöht sich die Empfindlichkeit der Reaktion noch beträchtlich, so daß man bei Anwesenheit von nur 0,1 mg Sorbinsäure noch eine schwache Grünfärbung erhält. Wir haben ferner die Abhängigkeit der Reaktion von der Menge des bei der Umsetzung anwesenden Essigsäureanhydrids untersucht.

Tabelle 3
Die Farbintensität in Abhängigkeit vom Essigsäureanhydrid-Gehalt

Sorbinsäure mg	Essigsäure- anhydrid ml	Farbton
1,2	3,0	hellgrün
1,2	2,0	schwachdunkelgrün
1,2	1,0	dunkelgrün
1,2	0,5	blaugrün
1,2	0,2	braungrün
0,12	0,5	gelb
0,07	0,5	gelb

Hält man die Konzentrationen an BT und Natriumacetat konstant, so ergeben sich bei veränderter Konzentration an Essigsäureanhydrid die in Tab. 3 gekennzeichneten Unterschiede der Farbintensität.

Tabelle 4. *Spezifität der Farbreaktion*

Konservierungsmittel	Farbton
Sorbinsäure	= dunkelgrüne Färbung
Blindwert	= bernsteingelbe Farbe
Benzoessäure	= bernsteingelbe Farbe
Salicylsäure	= bernsteingelbe Farbe
Nipagin	= bernsteingelbe Farbe
Propionsäure	= bernsteingelbe Farbe
Zimtsäure	= bernsteingelbe Farbe
schweflige Säure	= schwach gelbliche Färbung
Ameisensäure	= schwach gelbliche Färbung
Parasorbinsäure	= braunrote Färbung

Die Intensität der Reaktion nimmt in dem Maße zu, wie die Menge an Essigsäureanhydrid abnimmt. Man kann auf diese Weise noch 70 μ g Sorbinsäure erfassen. Erhöht man die Erhitzungs-

temperatur, so erreicht man noch eine größere Empfindlichkeit bis 30 μ g. Die Färbungen sind uneinheitlich und wechseln von Braungrün nach Gelb.

Der Wert einer Nachweisreaktion hängt in hohem Maße von ihrer Spezifität ab. Es soll deshalb in den folgenden Versuchen festgestellt werden, ob die sonst üblichen Konservierungsmittel in derselben Weise wie die Sorbinsäure reagieren. Hierzu haben wir jeweils 10 mg der Substanz mit 1 ml Essigsäureanhydrid, 50 mg entwässertem Natriumacetat und 30 mg Benzthiazol bei 135°C erhitzt. Sämtliche untersuchten Konservierungsmittel zeigen, wie aus Tab. 4 ersichtlich ist, die Färbung des Blindwertes und verursachen somit keine Störung der Farbreaktion durch spezifische Färbungen.

Nach Messungen mit dem Zeiss-Spektralphotometer liegt das Absorptionsmaximum der Farblösung bei der Wellenlänge $652\text{ m}\mu$. Der

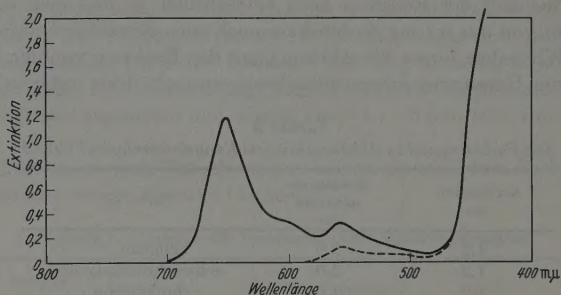


Abb. 1. Absorptionskurve der grünen Farblösung und des Blindwertes
(Im Zeiss-Spektralphotometer gemessen)

Tabelle 5. Beständigkeit der Farblösung

Zeit	E ($652\text{ m}\mu$)	0,25 cm Küvette
5 min	0,89	0,89
10 min	0,89	0,89
15 min	0,89	0,89
30 min	0,89	0,89
60 min	0,88	0,89
2 Std	0,84	0,87
3 Std	0,82	0,85
4 Std	0,80	0,82
5 Std	0,81	0,80
6 Std	0,77	0,74

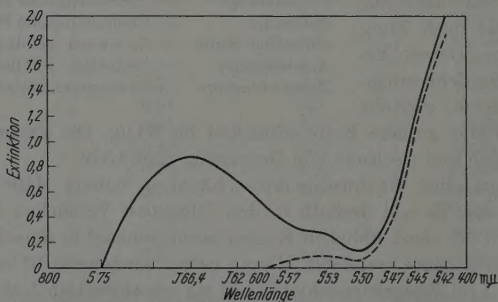


Abb. 2. Absorption der grünen Farblösung und des Blindwertes
(Im Zeiss-Wechsellichtphotometer gemessen)

Verlauf der Absorptionskurve ist aus der Abb. 1 zu ersehen; der Blindwert zeigt bei $652\text{ m}\mu$ keine Absorption. (Tab. 5 und Abb. 2) Beide

Kurven zeigen jedoch bei 460 $m\mu$ einen steilen Anstieg, der bis 440 $m\mu$ und darüber hinaus anhält. Diese Absorptionen können, obwohl sie größer sind als die bei 652 $m\mu$, für eine quantitative Messung nicht ausgewertet werden, da sich einmal kein scharf definiertes Absorptionsmaximum ausbildet und zum anderen der grüne Farbton die gleiche Absorption wie der Blindwert zeigt.

Mit dem Zeiss-Wechsellichtphotometer (Abb. 2) erhält man bei Benutzung des Filters J 66,4 das Absorptionsmaximum. Beim Pulfrich-Photometer verwendet man statt des Interferenzfilters J 66,4 das Filter S 66.

Bei den verschiedenen Versuchen konnte festgestellt werden, daß die Intensität der Grünfärbung von der Temperatur und der Erhitzungszeit abhängig ist, was noch durch weitere Versuche erhärtet werden konnte.

Es wurden jeweils 0,6 mg Sorbinsäure mit 1 ml Essigsäureanhydrid, 50 mg entwässertem Natriumacetat und 30 mg BT im Ölbad bei verschiedenen Temperaturen erhitzt. Natriumacetat und BT wurden hierbei zusammen in ein trockenes Reagensglas gegeben; dann wurde 1 ml einer Lösung von 60 mg Sorbinsäure in

Tabelle 6. Abhängigkeit der Reaktionen von der Temperatur

Temperatur °C	E (652) 0,25 cm Küvette
120	0,24
120	0,23
120	0,25
130	0,37
130	0,38
130	0,37
140	0,46
140	0,45
140	0,46
150	0,60
150	0,57
150	0,56
160	0,48
160	0,72
160	0,62

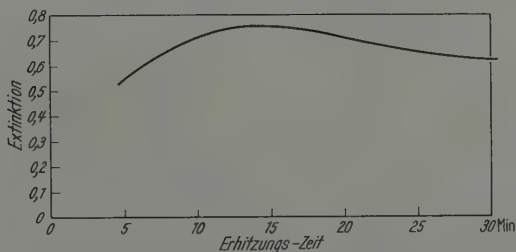


Abb. 3. Abhängigkeit der Farbintensität von der Erhitzungszeit (135°C; 652 $m\mu$)

100 ml Essigsäureanhydrid zugegeben, das Reagensglas an ein Kühlrohr angeschlossen und 10 min lang im Ölbad erhitzt. Hierauf wurde das Reagensglas herausgenommen, mit einem feuchten Tuch abgekühlt, die Lösung mit 10 ml Methanol verdünnt, umgeschüttelt und gemessen. Durch den Zusatz von Methanol erhielt man eine klare meßbare Farblösung.

Man erkennt aus Tab. 6, daß die Intensität der Reaktion mit steigender Temperatur zunimmt, aber die Reproduzierbarkeit der Werte

schlechter wird. Es ist daher die Erhitzungszeit bei 135°C festgelegt worden.

Die Absorptionskurve Abb. 3 zeigt, daß die Intensität der Reaktion nach 15 min langem Erhitzen ihr Maximum erreicht. Dieses Maximum bleibt auch noch bei längerer Erhitzungszeit erhalten; nach etwa

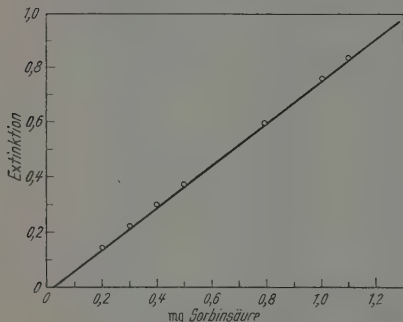


Abb. 4. Eichkurve für das Zeiss-Spektralphotometer bei Verwendung von 0,25 cm-Küvetten, Wellenlänge 652 m μ

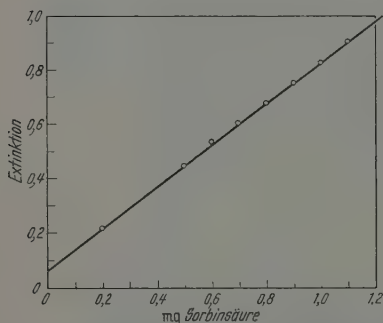


Abb. 5. Eichkurve für das Zeiss-Wechsellichtphotometer bei Verwendung von 0,5 cm-Küvetten und Filter J 66

Lösung lineare Beziehung zwischen Konzentration und Extinktion. Niederere Konzentrationen lassen sich wegen der ungenauen Ablesung der Extinktion und der Abnahme der Empfindlichkeit des Meßgerätes nicht mehr eindeutig bestimmen.

Bei der quantitativen Bestimmung ist neben der Wasserdampf- flüchtigkeit auch die Sublimationstendenz der Sorbinsäure zu berück-

19 min nimmt die Intensität der Reaktion wieder ab. Es ist daher zweckmäßig, die Erhitzungsdauer auf 15 min zu beschränken. Wie aus der Tab. 3 ersichtlich ist, sind die bei diesen Bedingungen durchgeführten Versuche gut reproduzierbar. Die Reproduzierbarkeit der Messungen hängt ferner von der Beständigkeit der gebildeten Farblösung ab. Wie Tab. 5 zeigt, bleiben die Extinktionen etwa 1 Std konstant, um dann allmählich abzunehmen. Es ist daher erforderlich, die Farblösung innerhalb einer Stunde zu messen.

Mit diesen Versuchen sind die Reaktionsbedingungen, unter denen reproduzierbare Färbungen erhalten werden, geklärt.

In den Abb. 4 und 5 sind die Eichkurven für die Sorbinsäurebestimmung mit dem Spektralphotometer und dem Wechsellichtphotometer wiedergegeben. Wie man sieht, besteht in dem untersuchten Konzentrationsbereich von 0,1 bis 1,2 mg Sorbinsäure in 11 ml

sichtigen. Die Säure weist eine abnorme Sublimationstemperatur auf. Nach dem Diagramm von L. KOFLER erwartet man für Sorbinsäure, entsprechend ihrer Schmelztemperatur von 134°C , eine durchschnittliche Sublimationstemperatur von 104°C . In Wirklichkeit aber liegt der Sublimationsbeginn bei Sorbinsäure nach L. KOFLER bei 60°C , nach eigenen Untersuchungen schon bei 55°C .

Der Verlust an Sorbinsäure bei der Extraktion beträgt selbst nach mehrmaligem Ausäthern etwa 33% . Diese Menge ist noch in der wäßrigen Phase zu finden. Sie kann auch durch weiteres Ausäthern nicht extrahiert werden. Versetzt man jedoch die wässrige Lösung mit 2—3 Tropfen 25% iger Salzsäure, was eine Zurückdrängung der Dissoziation bedeutet, so läßt sich die Sorbinsäure vollständig ausäthern. Nach 5 maligem Ausschütteln mit je 20 ml Äther befindet sich die gesamte Sorbinsäure in der Ätherphase. Die Tab. 7 zeigt den Gehalt der wäßrigen Lösung an Sorbinsäure nach den einzelnen Ausschüttelungen.

Tabelle 7. Ätherextraktion der Sorbinsäure aus einer wäßrigen Lösung

ohne Zusatz von HCl	Prozent Sorbinsäure in der wässrigen Phase	nach Zusatz von HCl	Prozent Sorbinsäure in der wässrigen Phase
n. d. 1. Ausschüttelung	50,0		27,2
n. d. 2. Ausschüttelung	35,5		4,4
n. d. 3. Ausschüttelung	33,3		0,5
n. d. 4. Ausschüttelung	33,3		0,2
n. d. 5. Ausschüttelung	33,3		0,0

Die ätherische Lösung muß vor dem Verdampfen des Äthers getrocknet werden, da andernfalls Wasser zurückbleibt, das beim Verdampfen Sorbinsäure mitreißt. Als das beste Trocknungsmittel erweist sich Phosphorsäureanhydrid. Es ist wirksamer als Chlorcalcium oder Natriumsulfat. Auch der wasserfreie Äther reißt beim Abdampfen im Soxhlet noch Spuren von Sorbinsäure mit. Im abgedampften Äther konnte noch etwa 0,1 mg Sorbinsäure spektralphotometrisch festgestellt werden, was bei 5 mg einen Verlust von 2% bedeuten würde. Will man diesen Verlust auch noch ausschalten, so muß der Äther an der Wasserstrahlpumpe abgesaugt werden. Hierzu eignet sich besonders gut ein Rundkolben von birnenförmigem Ausmaß mit einem Volumen von 150—200 ml. Ein Zwischenstück mit eingeschliflenem Hahn verbindet den Rundkolben mit der Wasserstrahlpumpe. Eine Wulffsche Flasche muß zwischengeschaltet werden. Während des Absaugens bewegt man das Kölbchen durch leichtes Umschwenken, um einen Siedeverzug zu verhindern. Das Erwärmen des Kölbchens mit der Hand fördert das Verdunsten. Hierauf bringt man das Kölbchen noch etwa 1 Std in einen Exsiccator, ohne diesen zu evakuieren. Der vollständig trockene Rückstand wird anschließend in 5 ml Essigsäureanhydrid aufgenommen. 1 ml dieser Lösung wird in der oben angegebenen Weise zur Farb-reaktion verwandt. Sollte beim Versetzen der Reaktionslösung mit Methanol eine Trübung auftreten, so muß diese nach dem Erkaltenlassen abfiltriert werden. Die entstehende Trübung hat keinen Einfluß auf die Farbintensität der Lösung.

Wenn die Sorbinsäure in Lebensmitteln, wie z. B. Käse, Butter, Backwaren usw., bestimmt werden soll, kann man nicht direkt ausäthern, da dabei auch andere Stoffe

mitextrahiert würden, die die Farbreaktion stören. Es wird deshalb zunächst eine Wasserdampfdestillation in der unten beschriebenen vereinfachten Form durchgeführt. Hierbei fällt der Dampftopf mit den Dampfleitungen weg. Das Wasserdampfdestillat wird anschließend in der oben angegebenen Weise ausgeäthert. Die Stoffe, die jetzt noch in den Ätherextrakt mit übergehen, stören im allgemeinen die Reaktion nicht. Auf eine Störung allerdings muß hingewiesen werden, die leicht bei fetthaltigen Lebensmitteln auftritt. Durch die Ansäuerung des Untersuchungsmaterials bei der Wasserdampfdestillation entstehen flüchtige Säuren, die mit in das Destillat gelangen und auch bei der anschließenden Ätherausschüttelung mit extrahiert werden. Sie finden sich daher auch im Ätherrückstand und schließen die Sorbinsäure bisweilen so fest ein, daß diese sich nicht vollständig in Essigsäureanhydrid lösen kann. In diesem Fall löst man mit einem trockenen Gummiwischer die Sorbinfettsäureschicht von der Glaswand des Kölbchens ab und rührt solange um, bis sich die Sorbinsäure im Essigsäureanhydrid gelöst hat. Anschließend werden die Fettsäuren, die sich nicht in Essigsäureanhydrid lösen, abfiltriert.

Das Filtrat wird zur Bestimmung verwendet.

Arbeitsvorschrift

Reagentien. Wasserfreies Natriumacetat stellt man am besten selbst her, indem man Na-Acetat $\cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ p. a. in einer Porzellanschale im Trockenschrank bei 130°C unter öfterem Umrühren mit einem Pistill solange erhitzt, bis ein feines weißes Pulver entstanden ist.

Methyl-mercapto-benzthiazol-p-äthyltoluosulfonat (Benzthiazol) wird bei längerem Stehenlassen feucht. Es ist daher notwendig, das Reagens vor der Benutzung im Exsiccator zu trocknen. In der Wärme darf wegen Zersetzungsgefahr nicht getrocknet werden.

Weiter werden benötigt: $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ DAB 6, Essigsäureanhydrid p. a., Phosphorsäureanhydrid, Methanol, Äther, 25%ige Salzsäure.

Bestimmung. Eine fein zerkleinerte Probe mit einem Gehalt von etwa 3–5 mg Sorbinsäure bzw. 3,6–6 mg Na-Sorbinat oder 3,5–5,9 mg Ca-Sorbinat wird genau abgewogen und in einen 500 ml- oder 750 ml-Rundkolben gegeben, nachdem vorher in diesen 100 g $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ eingewogen worden waren. Das Untersuchungsmaterial wird so eingebracht, daß es möglichst nicht die Glaswand des Kolbens berührt. Dadurch wird ein Anbrennen an der Kolbenwand verhindert.

Dann fügt man 100 ml Wasser und 4 ml 25%ige Salzsäure hinzu, verbindet den Kolben durch einen Raitmeyer-Aufsatz mit einem absteigenden Liebig-Kühler und schützt den Kolben durch einen Babo-Trichter. Dann erhitzt man mit einem Bunsenbrenner und destilliert etwa 90–100 ml Flüssigkeit ab. Das Destillat soll klar sein. Trübungen durch Fett oder andere Bestandteile werden abfiltriert.

Das klare Filtrat wird mit 2–3 Tropfen Salzsäure angesäuert und 5 mal mit je 20 ml Äther extrahiert. Der Äther wird mit etwa 5 g Phosphorsäureanhydrid während 5–10 min getrocknet. Man stellt hierbei das Kölbchen am besten in Eiswasser, da bei Zugabe von Phosphorsäureanhydrid Wärme entsteht und der Äther leicht ins Sieden kommt. Hierauf gießt man den Äther in den Birnenkolben und saugt unter leichtem Umschwenken an der Wasserstrahlpumpe ab. Danach bringt man das Kölbchen noch etwa 1 Std in den Exsiccator, ohne diesen zu evakuieren. Den vollkommen trockenen Rückstand versetzt man mit 5 ml Essigsäureanhydrid. Löst sich hierbei nicht alles auf, so rührt man mit einem trockenen Gummiwischer kräftig um und filtriert vom Ungelösten ab. Das Filtrat wird zur Bestimmung verwandt. Jetzt wägt man ziemlich genau 30 mg trockenes Reagens und 50 mg wasserfreies Na-Acetat ab und bringt beides zusammen in ein trockenes Reagensglas. Mit einer Pipette gibt man 1 ml des Filtrates zu, wobei zu beachten ist, daß nichts von der

Essigsäureanhydridlösung an der Reagensglaswand hängen bleibt. Das Reagensglas wird jetzt 15 min lang in ein Ölbad von 135°C gebracht. Während der ersten 5–10 min ist das Reaktionsgemisch mit einem Glasstab kräftig umzurühren. Nach 15 min wird das Reagensglas herausgenommen, das Reaktionsgemisch mit 10 ml Methanol zu einem Gesamtvolumen von 11 ml verdünnt. Nach dem Verschließen des Reagensglases mit einem Gummistopfen wird kräftig umgeschüttelt und durch Einstellen in Wasser abgekühlt. 15 min später wird die Farblösung im Zeiss-Spektralphotometer bei der Wellenlänge 652 m μ in 0,25 cm-Glasküvetten gemessen; im Zeiss-Wechsellichtphotometer mißt man bei Filter J 66,4 in 0,5 cm-Glasküvetten.

Berechnung: $S \cdot 5 \cdot 100/E = \text{mg-}\%$ Sorbinsäure (S = aus der Messung ermittelte Menge Sorbinsäure; E = Einwaage in Gramm).

Zusammenfassung

Es wird berichtet, daß die Sorbinsäure mit 2-Methyl-mercaptobenzthiazol-p-äthyltoluolsulfonat in der Wärme unter Bildung eines grünen Pentacyaninfarbstoffes reagiert. Diese Reaktion kann photometrisch ausgewertet werden, so daß mit der geschilderten Arbeitsmethode die quantitative Bestimmung der Sorbinsäure in einer Konzentration von 0,1–1,2 mg mit guter Reproduzierbarkeit gelingt. Die Messung erfolgt mit dem Zeiss-Spektralphotometer bei Wellenlänge 652 m μ in 0,25 cm-Küvetten. Wird mit dem Zeiss-Wechsellichtphotometer gearbeitet, dann bedient man sich des Filters J 66,4 und der 0,5 cm-Küvette.

Prof. Dr. Dr. W. DIEMAIR, Frankfurt a. M., Georg-Voigt-Straße 16

Aus dem physikalisch-chemischen Institut der Bergakademie Clausthal

Untersuchungen an Metall-Legierungen und Salzgemischen mit Hochfrequenz *

Von

TH. WEBER und K. CRUSE

Mit 23 Textabbildungen

(Eingegangen am 30. Oktober 1958)

I. Einleitung und Problemstellung

Wird eine Untersuchungsprobe galvanisch isoliert im Kondensator oder im Spulenfeld eines elektrischen, hochfrequenten Schwingkreises untergebracht, so sind die Schwingkreiseigenschaften nicht allein eine Funktion der Abmessungen von Kondensator und Spule, sondern auch eine Funktion der Eigenschaften der Probe selbst, d. h. Messungen nach dieser Methode können zur Analyse solcher Proben herangezogen werden.

* Nach einem auf der Tagung der GDCh-Fachgruppe „Analytische Chemie“ am 25. Oktober 1958 in Marburg (Lahn) gehaltenen Vortrag. — Auszug aus der Dissertation Th. Weber, Bergakademie Clausthal 1958. — Über Messungen an Salzgemischen siehe K. Cruse⁶.

Der funktionelle Zusammenhang zwischen den Stoffeigenschaften und den gemessenen Schwingkreiseigenschaften ist an Hand von Ersatzschaltbildern eingehend diskutiert worden^{3, 6, 7, 12, 14, 15, 18, 19, 25, 27, 33}, die abgeleiteten Ergebnisse stehen mit dem Experiment in vorzüglicher Übereinstimmung.

Charakteristisch für Messungen nach dieser Hochfrequenzmethode, die eigentlich unzutreffend „Hochfrequenztitration“ heißt, ist die Tatsache, daß die Bestimmung der Stoffeigenschaften nur begrenzt und nur innerhalb bestimmter Absolutwerte dieser Eigenschaften möglich bzw. empfindlich meßbar ist, solange nur in einer bestimmten Meßzelle und nach einem einmal gewählten Meßverfahren gemessen wird, und ferner daß eine Ausweitung bzw. eine Verlagerung solcher „optimaler Meßbereiche“ nur durch geeignete Ausnutzung verschiedener Meßverfahren bzw. durch Wechsel der Arbeitsfrequenz oder durch entsprechende Auswahl und Anpassung der verwendeten Meßzellen herbeigeführt werden kann. Untersuchungen bei hohen Leitfähigkeiten des Meßgutes z. B. sind nur bei sehr hohen Frequenzen möglich, wenn in handlichen kapazitiven Meßzellen gearbeitet wird^{2, 16}. In Spulenzellen kann demgegenüber die Arbeitsfrequenz um so tiefer gewählt werden, je höher die Leitfähigkeit des Meßgutes ist.

Uns schien es notwendig und auch allgemein ausreichend interessant, die Anwendung der Hochfrequenzmethode auch auf metallische Systeme auszudehnen und insbesondere den Wert der Heranziehung von Spulenzellen zu Messungen bei hohen Leitfähigkeiten und bei einer leicht zugänglichen Frequenz von 6 MHz unter Beweis zu stellen, zumal Spulenzellen bisher zu Messungen an hochleitenden (ferromagnetischen) Proben allein von SCHMIDT³⁵ verwendet worden waren.

Den Untersuchungen liegen außerdem folgende Überlegungen zugrunde: Phasenübergänge sind stets mit Änderungen von stofflichen Eigenschaften bzw. ihrer Temperaturkoeffizienten verknüpft, die nach der Hochfrequenzmethode angezeigt werden, sofern sie nur eine oder mehrere der elektrischen Fundamentalgrößen betreffen: Widerstand bzw. Leitfähigkeit, Dielektrizitätskonstante und Permeabilität. Aus Messungen nach dieser Methode mußten daher auch ganze Zustandsdiagramme ableitbar sein, deren Aufnahme bisher vorwiegend der thermischen und der thermodynamischen²⁸⁻³¹, in weit geringerem Maße der konduktometrischen Analyse^{9, 11, 26} vorbehalten war.

II. Apparativer Aufbau

1. Das Hochfrequenz-Meßgerät

Das verwendete Gerät wurde von RICE^{8, 34} entwickelt und arbeitet bei den Grundfrequenzen 35 MHz, 6 MHz und 1 MHz nach dem Überlagerungsverfahren^{1, 36}. Es ist in seinem Aufbau als Blockschaltbild in Abb. 1 wiedergegeben. Das Röhrenvoltmeter ermöglicht die Beobachtung von Änderungen der Schwingkreisspannung

und dient hier lediglich zur Kontrolle des Oscillators. Der direktanzeigende Frequenzmesser^{21,34} ist für die Meßbereiche 1, 3, 10, 30, 100 und 300 kHz ausgelegt. Da nur Differenzfrequenzen bis 300 kHz angezeigt werden, bei Messungen jedoch größere Differenzen auftreten können, sind die Arbeitsoscillatoren mit einer variablen Kapazität bzw. Induktivität ausgerüstet, die eine Rückführung in den Meßbereich

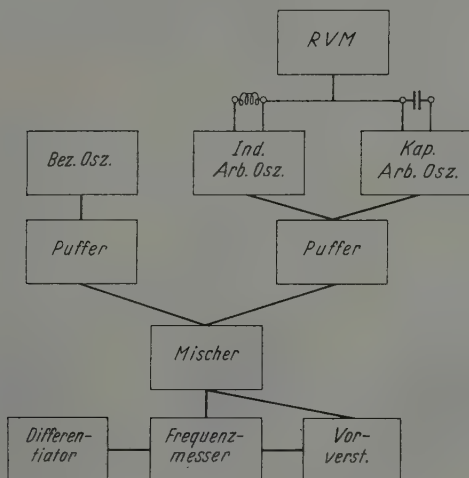


Abb. 1. Blockschaltbild des Hochfrequenzmeßgerätes

des Frequenzmessers ermöglichen. Im Rahmen dieser Arbeit hat es sich aus dem gleichen Grunde als zweckmäßig erwiesen, auch die Frequenz des verwendeten Bezugsozillators in einer gewissen Breite variabel zu gestalten.

2. Meßzellen

Der Bau einer Spulenzelle ist grundsätzlich sehr einfach: Die Windungen der Spule werden um das Gefäß gewickelt, welches das Meßgut enthält, oder die Spule wird isoliert in das Meßgut eingesetzt. Durch Veränderungen der Windungszahl ist eine derartige Zelle schnell der gewünschten Frequenz angepaßt. Für Untersuchungen an höchstleitenden Proben sind solche Zellen aber oft ungeeignet, teils weil die Schwingkreisspannung durch zu große Bedämpfung zu stark abfällt und der Schwingkreis aussetzt, teils weil die Anzeige zu unempfindlich wird. Die Spule muß dann durch geeignete Variation der Windungszahl und ihrer Gesamtlänge, ihres Durchmessers sowie des Drahtdurchmessers angepaßt werden. In zahlreichen Versuchen an Spulenzellen verschiedener Formen sind schließlich drei Typen hervorgetreten, mit denen Messungen an Salz- und Metallschmelzen möglich sind. In Abb. 2 werden sie wiedergegeben.

Zelltyp A, der sich am besten für Messungen an Salzschnmelzen eignet, ist handempfindlich und spricht auf äußere Störungen, z. B. auch auf Änderung der Stromstärke des Ofens an, in dem die Probe erhitzt wird. Der Gesamthub, d. h. die Frequenzänderung zwischen der Anzeige bei Luftfüllung und bei Füllung mit Metallschmelze ist wesentlich geringer als bei den Typen B und C.

Zelltyp B als Zelle mit „Außenbedämpfung“ ist demgegenüber durch das Meßgut gegen äußere Einflüsse abgeschirmt. Mit der Zellform B lassen sich besonders glatt Messungen an metallischen Proben durchführen.

Die wesentlich komplizierter gestaltete Form C ist eine Zelle mit Innen- und Außenbedämpfung. Die Eigenschaften dieser Meßzelle sind ähnlich denen der Form B. Sämtliche drei Zelltypen sprechen auf Änderungen der spezifischen Leitfähigkeiten von Halbmatalen besonders empfindlich an.

Für alle Zelltypen ist dasselbe Material verwendet worden. Reiner Silberdraht (Durchmesser bei Zelle A 0,8 mm, bei B und C 0,4 mm) wurde auf einen gerillten Steatit-Spulenkörper gewickelt.

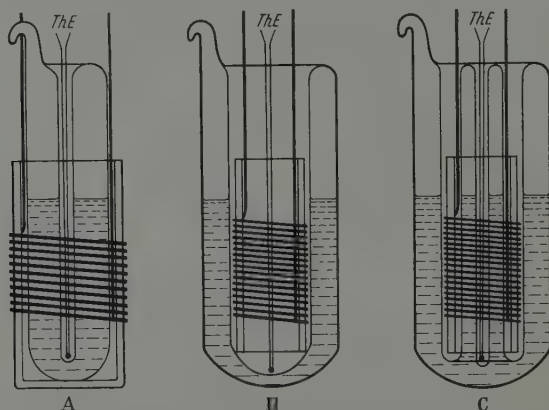


Abb. 2. Spulenzellen für hochleitende Proben

Das Gefäß, welches das Probegut aufnahm, bestand aus Duranglas. Zur Vermeidung von Oxydationen und anderen Nebenreaktionen und zur Erzielung luftblasenfreier Schmelzen wurden die Gefäße nach Einbringen der Substanz unter Vakuum abgeschmolzen. Im Zentrum enthielten die Zellen ein Pallaplat-Thermoelement, dessen Thermospannung registriert wurde.

Aus zahlreichen systematischen Versuchen kann für die Dimensionierung der Zellen folgende empirische Regel angegeben werden*:

Sollen Metalle bei einer Grundfrequenz von 6 MHz untersucht werden, so ist der Zelltyp A dann richtig ausgelegt, wenn sich die Resonanzfrequenz bei Füllung mit Luft zu einem um etwa 10% tieferen Wert, bei den Zelltypen B und C entsprechend zu einem um etwa 40% tieferen Wert berechnen läßt, und zwar nach der bekannten Beziehung:

$$F = \sqrt{l / \pi^3 w^2 D^2 C \mu}$$

mit w = Windungszahl, D = Durchmesser der Spule, C = Gesamtkapazität des Schwingkreises, l = Länge der Wicklung.

Für die Permeabilität μ wurde diejenige des Vakuums verwendet.

* Eine Berechnung der Dimensionierung von Spulenzellen ist z. Z. noch nicht möglich.

Für Messungen an Salzschnmelzen läßt sich die geeignete Dimensionierung der Meßzellen direkt durch Einsetzen der Meßfrequenz in die oben angegebene Beziehung gewinnen.

Die Zellen hatten dementsprechend folgende Abmessungen:

Zelltyp	Metalle			Salze		
	<i>l</i> cm	<i>D</i> cm	<i>w</i>	<i>l</i> cm	<i>D</i> cm	<i>w</i>
A	2	3,5	14	1,5	3,5	10
B	3	2	30	2	2	20
C	3	2	30	2	2	20

Im Schmelzpunkt von Cadmium und Kaliumnitrat wurden in diesen Zellen folgende Frequenzsprünge gemessen:

Zelle	Cadmium (Fp 321°C) kHz	Kaliumnitrat (Fp 339°C) kHz
Typ A	15	60
Typ B	210	10
Typ C	140	70

Größte Empfindlichkeit wurde somit erreicht, wenn Metalle in Zelltyp B und Salze in Zelltyp C oder A untersucht wurden, was auch durch „Kennkurven“ für die Meßzellen wiedergegeben werden kann.

Bei der hier verwendeten Versuchsanordnung ist die direkte Aufstellung solcher Kennkurven allerdings schwierig, da geeignete Eichsubstanzen fehlen. Auch können

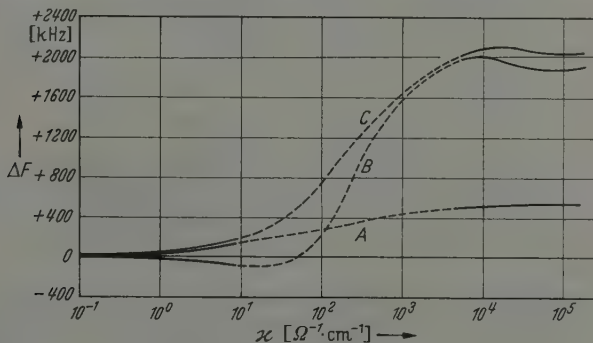


Abb. 3. Leitfähigkeitskennkurven

geringe Abweichungen in den geometrischen Daten der Meßgefäße, vor allem im inneren Durchmesser, zu erheblichen Abweichungen in der Frequenzanzeige führen. Aus „ ΔF -Polythermen“ der reinen Stoffe, teils aus „ ΔF -Isothermen“ ließen sich jedoch „mittlere“ Kennkurven aufstellen, aus denen die Meßempfindlichkeit in den in Frage stehenden Leitfähigkeitsbereichen für die verschiedenen Meßzellen erkennbar ist (Abb. 3). Der Verlauf dieser Kennkurven ist dem von RIQUE³⁴ phänomenologisch berechneten Verlauf bei Spulenzellen analog. Die Berechnung

die Photozelle, so erlischt das Thyatron, das Relais wird stromlos und der Heizstrom kann wieder über den Ruhekontakt fließen.

Der Regler war in einem lichtdichten Gehäuse untergebracht, dessen Innenwände schwarz mattiert waren. Lampe und Photozelle waren in gesonderten Abteilen untergebracht und nur mit einem Spalt für den aus- bzw. einfallenden Lichtstrahl versehen.

Die Empfindlichkeit des Reglers konnte wegen des ungünstigen Verhältnisses der Wärmekapazitäten von Ofen und Probe nur mit einer Zusatzregelung der Ofenheizung (R_p) voll ausgenutzt werden, mit der eine Wärmespeicherung im Ofen vermieden wurde. Andernfalls stieg selbst bei unterbrochenem Heizstrom die Temperatur der Probe und damit die Thermospannung über die Kompensationsspannung hinaus, so daß der Regler wirkungslos war. Um demgegenüber bei Abkühlung ein übermäßiges Absinken der Ofentemperatur zu vermeiden, war dafür gesorgt, daß der Regler bei Erreichen der gewünschten Temperatur einen weiteren Widerstand R_p in den Heizkreis einschaltete, so daß ein steter Ruhestrom floß und ein Absinken der Temperatur um mehr als 20°C unter die gewünschte nicht möglich war. Die Regelwiderstände erlaubten die nahezu volle Ausnutzung der Empfindlichkeit des Reglers und gewährleisteten eine Temperaturkonstanz, die innerhalb der Ablesegenauigkeit des verwendeten Millivoltorschreibers lag (bei $400^\circ\text{C} \pm 0,5^\circ$, bei $600^\circ\text{C} \pm 1^\circ$).

4. Aufbau der Gesamtapparatur

In Abb. 5 ist der Aufbau der Gesamtapparatur in Form eines Blockschaltbildes wiedergegeben. Das Kernstück der Meßanordnung ist die Spulenzelle mit dem gefüllten Meßgefäß in einem Tiegelofen. Die Spule ist über ein Führungsgestänge an das Hochfrequenz-Titrimeter angeschlossen. Die Differenzfrequenz wird auf einen Linienschreiber gegeben (Schreibbreite 10 cm, Vollausschlag bei 1 Milliamp.).

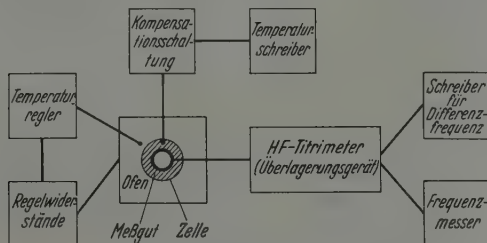


Abb. 5. Blockschaltbild der Gesamtapparatur

Die Ausgangsspannung des Gerätes war hierzu für jeden Meßbereich dem Eingangswiderstand des Schreibers derart angepaßt, daß die volle Schreibbreite ausgenutzt wurde. Vom Hochfrequenz-Titrimeter führte weiter ein Anschluß zu einem üblichen Frequenzmesser für 10 KHz bis 30 MHz. Zur Registrierung der Thermospannung diente ein Zweipunktschreiber mit einer Schreibbreite von 10 cm und den Meßbereichen von 10 mV und 45 mV, der mit dem Frequenzschreiber synchronisiert lief (Schub: 120 mm/Std). Um stets im empfindlicheren Bereich zu messen, wurde ein Teil der Thermospannung durch Kompensation ausgeglichen.

Der Ofen wurde vom Netz über die Regelwiderstände gespeist. Mit diesen Widerständen wurde der Strom und damit die Aufheizgeschwindigkeit reguliert. Bei Aufnahme von Isothermen bei höheren Temperaturen wurde die Stromstärke durch den Regler über die Widerstände in der bereits beschriebenen Weise gesteuert.

III. Versuchsdurchführung

Für die Einwaage der Proben sind folgende Überlegungen maßgeblich: Da spezifische Eigenschaften von Metallen und Salzen in der Regel auf die Volumeneinheit bezogen sind und da auch die Anzeige der Frequenz bei Verwendung induktiver Zellen mehr oder minder von der Füllhöhe des Meßgutes abhängt, sind bei den Messungen volumkonstante Probemengen verwendet worden. Aus den Daten der verschiedenen Gefäßtypen wurden die Volumina für eine bestimmte Füllhöhe, welche die Wicklungen der Spule weit überragte, berechnet und ohne Rücksicht auf den Ausdehnungskoeffizienten und etwaige Volumkontraktionen über die Dichte bei Raumtemperatur die Einwaage bestimmt.

Nach Einbringen des zerkleinerten und erforderlichenfalls gut vermengten Meßgutes in das Gefäß wurden die Proben zunächst bei 130–150°C getrocknet. Darauf wurde mit einer Wasserstrahlpumpe evakuiert und abgeschmolzen. Die Probe wurde anschließend im Tiegelofen geschmolzen und durch häufiges Schütteln homogenisiert. Auch bei vorsichtigem Erkalten ließ sich Lunkerbildung nicht stets verhindern.

Die Eichung des Thermoelementes erfolgte in üblicher Weise mit Zinn, Wismut, Cadmium, Blei, Zink und Antimon als Eichsubstanzen und in der beschriebenen Versuchsanordnung.

Gemessen wurde mit einem Pallaplat-Thermoelement mit der Bezugslötstelle in schmelzendem Eis.

Zur Beobachtung des Verlaufs der Differenzfrequenz bei Erhitzen bzw. bei Abkühlen der Proben, kurz zur Aufnahme von „ ΔF -Polythermen“, wurde das gefüllte Meßgefäß mit Spule im Tiegelofen zur Vermeidung kühlender Luftströmungen mit Asbestschnur abgedichtet und die Spulenleitung an das Führungsgestänge angeschlossen. Nach einer halbstündigen Anheizzeit des Geräts war die Anzeige stabil.

Die Versuche wurden bis zu einer für die jeweilige Probe angemessenen Temperatur gefahren, maximal bis 650°C. Nach Erreichen der gewünschten Temperatur wurden die Vorwiderstände des Ofens stufenweise erhöht, so daß nur langsame Abkühlung eintrat. War die Probe bis nahe auf Zimmertemperatur abgekühlt, so galt der Versuch als beendet. Die Aufnahme einer Polytherme als Heiz- oder Abkühlkurve erfolgte in der Regel in 4–5 Std.

Der Temperaturregler ermöglichte auch isotherme Messungen, die an Gemischen vorgenommen wurden und bei denen die Differenzfrequenz in Abhängigkeit von der Zusammensetzung für verschiedene konstante Temperaturen beobachtet wurde. Einheitlich wurde hierfür zunächst in leerer Zelle die tiefste mit dem Abstimmkondensator einstellbare Frequenz des Arbeitsoscillators aufgesucht, da sich diese Einstellung als stets reproduzierbar erwies. Anschließend wurde die gefüllte Zelle eingesetzt und die Differenzfrequenz abgelesen, sobald sich konstante Temperatur eingestellt hatte (max. 1 Std.).

ΔF -Isothermen ließen sich auch aus mehreren Polythermen aufstellen und mit den direkt gemessenen vergleichen.

IV. Diskussion des ΔF -Polythermen-Verlaufs

Eine quantitative Beschreibung des Verlaufs von ΔF -Polythermen ist noch nicht möglich, es gestaltet sich sogar eine qualitative Deutung zumeist äußerst schwierig und ist lediglich im Rahmen einer Abschätzung der verschiedenen für die Anzeige verantwortlichen Faktoren möglich. Als Begründung muß insbesondere angeführt werden, daß der angezeigte Meßwert stets aus dem Zusammenwirken von Leitfähigkeit, Dielektrizitätskonstante und Permeabilität bzw. aus deren Änderungen resultiert,

daß jede dieser Grundgrößen verschiedene Temperaturkoeffizienten besitzt und daß jede Temperaturänderung außerdem Änderungen der Dimensionierung der Meßzellen verursacht.

Über die Frequenzänderung eines Schwingkreises als Folge eines Temperatureinflusses auf die Meßzelle kann folgendes ausgesagt werden: Bei der Annahme konstanter DK und Permeabilität des Zellmaterials ist

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial D} \right)_l dD + \left(\frac{\partial F}{\partial l} \right)_D dl.$$

Da die Frequenzänderung durch Temperaturänderungen hervorgerufen wird, gilt auch:

$$\frac{dF}{dT} = \left(\frac{\partial F}{\partial D} \right) \frac{dD}{dT} + \left(\frac{\partial F}{\partial l} \right) \frac{dl}{dT}.$$

Für die Abhängigkeit der Frequenz von Änderungen des Spulendurchmessers D lassen sich folgende Überlegungen anstellen: Es gelten die Beziehungen:

$$F = \frac{1}{2\pi \sqrt{LC}}$$

(C = Kapazität, L = Induktivität)

$$\text{und} \quad L = \frac{w^2 \mu \pi D^2}{4l}$$

(w = Windungszahl, D = Durchmesser, l = Länge der Spule, μ = Permeabilität).

Daraus folgt:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial D} \right) = - \frac{1}{D^2 \pi w \sqrt{\frac{\mu \pi C}{l}}}.$$

Nimmt man für die Gesamtlänge des Spulendrahtes an:

$$x \approx w \pi D \text{ bzw. } dx \approx w \pi dD$$

so ergibt sich mit

$$\frac{dx}{x} = \beta \cdot dT$$

(β = thermischer Ausdehnungskoeffizient des Spulendrahtes)

$$\text{Somit ist} \quad \left(\frac{\partial F}{\partial D} \right) \frac{dD}{dT} \approx - \frac{\beta}{x \sqrt{\frac{\mu \pi C}{l}}}.$$

Diese partielle Frequenzänderung liegt bei allen angewendeten Zellen in der Größenordnung von -100 Hz/Grad und stellt die größte durch Eigenschaften des Zellenmaterials hervorgerufene Frequenzänderung dar.

Für die Frequenzänderung als Folge der Änderung der Spulenlänge l mit der Temperatur erhält man

$$\left(\frac{\partial F}{\partial l}\right) \frac{dl}{dT} = \frac{\alpha l}{2\pi D w \pi \mu C}$$

(α = thermischer Ausdehnungskoeffizient des Spulenkörpers) mit Durchschnittswerten für die Spulentypen A—C von etwa +10 Hz je Grad.

Versuche in nur mit Luft gefüllten Zellen haben gezeigt, daß die Frequenz des Arbeitsoscillators mit steigender Temperatur abnimmt (Zelle A = 155, Zelle B und C = 112 Hz/Grad) und daß zwischen Frequenz und Temperatur annähernd lineare Abhängigkeit besteht.

Zur analogen Diskussion der Abhängigkeit des angezeigten Meßwertes von den Eigenschaften des Meßgutes muß berücksichtigt werden, daß

$$F = f(\varepsilon, \mu, \kappa).$$

Da die Messungen an Metallen und in Spulenzellen ausgeführt worden sind, kann gesetzt werden

$$\left(\frac{\partial F}{\partial \varepsilon}\right) \frac{d\varepsilon}{dT} \approx 0.$$

Für den Einfluß der Permeabilitätsänderung bei Änderung der Temperatur von T_1 nach T_2 erhält man

$$\Delta F = F_1 - F_2 = \frac{\sqrt{\mu_2} - \sqrt{\mu_1}}{\pi w D \sqrt{\frac{\pi C}{l} \mu_1 \mu_2}},$$

eine bei para- und diamagnetischen Stoffen vernachlässigbar kleine Frequenzänderung (< 10 Hz).

Für den Verlauf von ΔF -Polythermen kann somit allein die Leitfähigkeitsänderung als maßgebend angesehen werden, d. h. aus Kennkurven abgeleitete Folgerungen bestehen unter diesem Gesichtspunkt zu Recht. Hierfür spricht auch die relativ gute Übereinstimmung des Verlaufs von berechneten Polythermen mit den Meßwerten.

V. Beschreibung und Auswertung der Meßergebnisse

Als erste Meßergebnisse sind in den Abb. 6 u. 7 Kurven wiedergegeben, die auf Schreibstreifen aufgenommen wurden und in geraffter Form dargestellt sind. Die Phasenübergänge sind deutlich erkennbar, gleichgültig, ob die Frequenz oder die Temperatur als Indicator abgelesen wird. Bei anderen Proben hat es sich als vorteilhaft erwiesen, die Frequenzänderung gegen die Temperatur aufzutragen. Einige der so gewonnenen ΔF -Polythermen sind in den Abb. 8—13 wiedergegeben. Die Abb. 8 u. 9 sind mit den Aufnahmen in Abb. 6 u. 7 identisch. Die Abb. 10—12 stellen die ΔF -Polythermen reiner Stoffe dar, gemessen mit den verschiedenen Zelltypen

A—C. Der oft sehr verschiedenartige Verlauf der Polythermen ist an Hand einiger Legierungen als Beispiel in Abb. 13 veranschaulicht.

Die Abbildungen lassen folgende allgemeinen Aussagen zu: Sämtliche ΔF -Polythermen reiner Stoffe weisen einen charakteristischen Sprung bei der Schmelztemperatur auf, wobei je nach Zelle das Kurvenbild für denselben Stoff verschieden sein kann. Ein grundsätzlich gleiches Bild ergibt sich für eutektische Legierungen, da sie wie reine Stoffe schmelzen. ΔF -Polythermen nicht-eutektischer Gemische sind durch Knickpunkte, Maxima und Minima gekennzeichnet, die Primärkristallisationen und Mischkristallbildung anzeigen. Sie enthalten anschließend Frequenzsprünge, wenn eutektische Restkristallisation auftreten. Zusätzliche Maxima oder Minima lassen sich auf den Verlauf der Kennkurven zurückführen, können aber auch mit der Temperaturabhängigkeit der elektrischen Grundgrößen zusammenhängen. Sie sind in der Regel weniger ausgeprägt, ihre nähere Untersuchung haben wir zurückgestellt.

Abb. 6. Geraffte Wiedergabe eines Meßdiagramms, aufgenommen an reinem Zinn
Abb. 7. Geraffte Wiedergabe eines Meßdiagramms, aufgenommen an einer Blei-Zinnlegierung

Abb. 8 ΔF -Polythermen des reinen Zinns

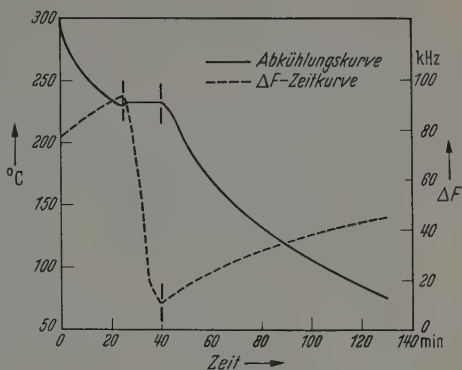


Abb. 6

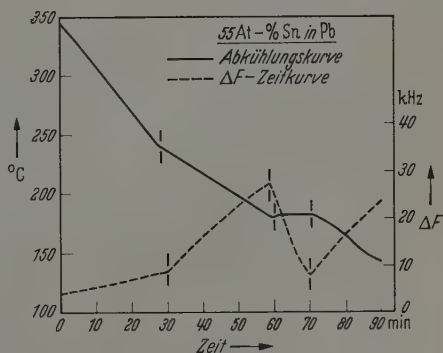


Abb. 7

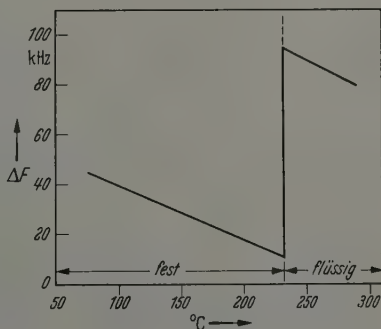


Abb. 8

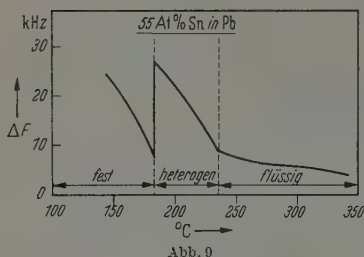


Abb. 9

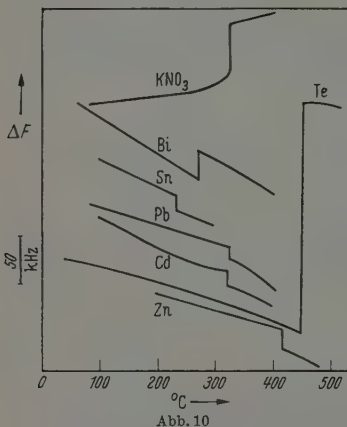


Abb. 10

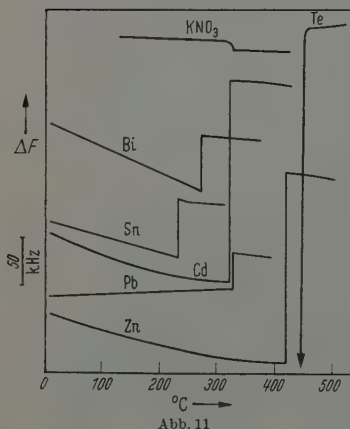


Abb. 11

1. Das System Zinn-Zink

Das Schmelzdiagramm des Systems Zinn-Zink wurde von HEYCOCK u. NEVILLE¹³ sowie von LORENZ u. PLUMBRIDGE²⁴ nach der Methode der thermischen Analyse, von OELSEN^{28b} nach der thermodynamischen Analyse mit einem Kleincalorimeter untersucht. In Abb. 14 sind die Ergebnisse der genannten Autoren neben den Meßergebnissen mit Hochfrequenz eingetragen. Abweichungen bestehen somit prinzipiell nicht. Nach den Messungen mit Hochfrequenz ist die Zusammensetzung des eutektischen Gemisches 15,2 Atom-% Zink und 84,8 Atom-% Zinn; es schmilzt bei 199° C. Literaturwerte schwanken für die Zusammensetzung des eutektischen Gemisches von 13,5 bis 15,8 Atom-% Zink in Zinn, und für die eutektische Temperatur zwischen 198° und 199° C.

Die hier durchgeführten Untersuchungen ergaben keine Anhaltspunkte für Mischbarkeit im festen Zustand.

Die bei diesen Versuchen verwendeten Metalle bestanden aus granuliertem Zink (p. a.) und aus Elektrolytzinn, das durch Schmelzen und Eintropfen in kaltes Wasser granuliert wurde. Die Proben, die ausschließlich mit der Meßzelle B untersucht wurden, ließen sich ohne Schwierigkeit herstellen und waren für die Aufnahme verschiedener

Abb. 9. ΔF -Polytherme einer Blei-Zinnlegierung
Abb. 10. ΔF -Polythermen reiner Stoffe, gemessen mit Zelle A

Abb. 11. ΔF -Polythermen reiner Stoffe, gemessen mit Zelle B

ΔF -Polythermen sowohl beim Heizen wie beim Abkühlen verwendbar. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Die zugehörigen ΔF -Polythermen sind in Abb. 15 (S. 347) dargestellt.

Die Ablesbarkeit der Phasenübergänge bei den einzelnen Proben war auch bei in den Abbildungen scheinbar kleinen Frequenzänderungen stets einwandfrei, da im Bedarfsfall die Frequenzänderung in Meßbereichen entsprechend größerer Empfindlichkeit abgelesen wurde.

Trägt man den Frequenzsprung bei eutektischer Restkristallisation in stets gleicher Richtung gegen die Zusammensetzung der Probe auf, so ergibt sich die Kurve in Abb. 16 mit einem spitzen Maximum für die eutektische Legierung und mit einem flachen Minimum bei etwa 75 Atom-% Zink.

Das Maximum ist dem Ergebnis bei thermischen Analysen äquivalent: Bei eutektischer Zusammensetzung tritt die gesamte sprunghafte Änderung der elektrischen Grundgrößen der Probe beim Übergang fest — flüssig bei einer Temperatur auf. Bei nicht-eutektischen Proben geht ein Teil dieser

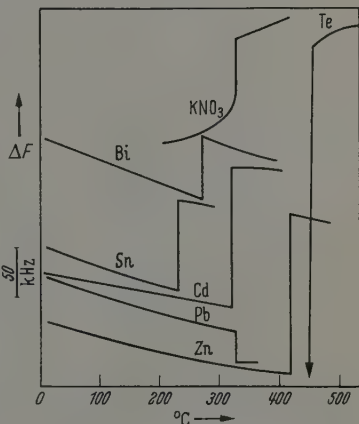


Abb. 12. ΔF -Polythermen reiner Stoffe, gemessen mit Zelle C

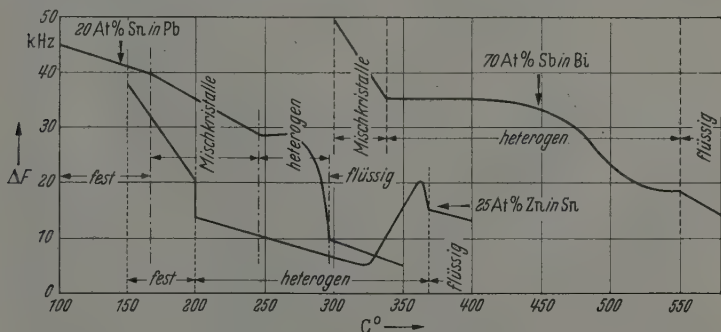


Abb. 13. ΔF -Polythermen von Metallegierungen

sprunghaften Änderung durch Primärkristallisation verloren. Das flache Minimum läßt sich darauf zurückführen, daß die eutektischen Ausscheidungen der einzelnen Proben mit Leitfähigkeitsänderungen verknüpft sind, die auf verschiedenen gerichteten Zweigen der Kennkurve (Abb. 3, S. 337) liegen.

Eine auffällige, systematische Änderung der ΔF -Polythermen stellt die Verschiebung der Maxima und der Minima dar, die bei zinkreichen Proben auftreten und mit Phasenübergängen nicht in Zusammenhang

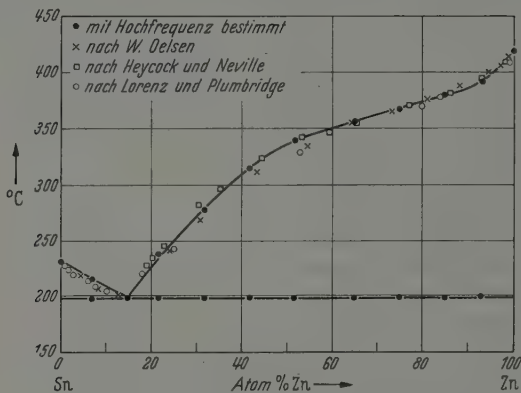
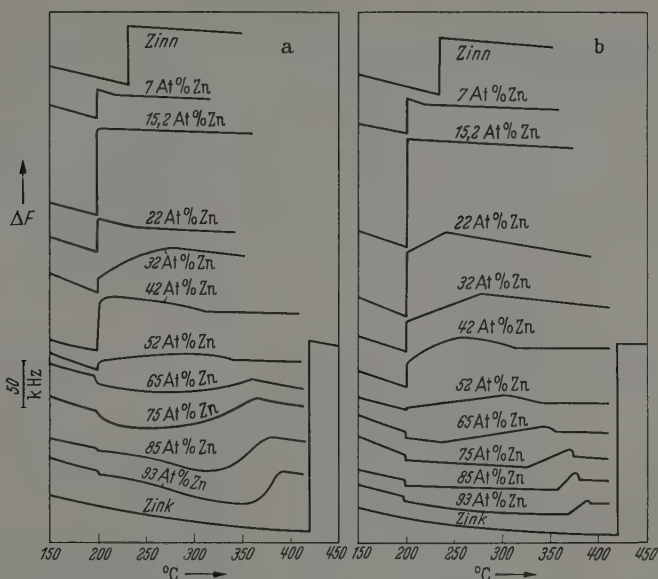


Abb. 14. Schmelzdiagramm der Zinn-Zinklegierungen

Tabelle 1

Atom-% Zn	Temperatur der Primärkrist. in °C			Temperatur der eutektischen Krist. in °C		
	Heizen	Kühlen	Mittel	Heizen	Kühlen	Mittel
0	232	232	232	—	—	—
7	217	217	217	197	197	198
	217	217	—	199	199	—
15,2	—	—	—	199	200	199
				198	199	—
22	238	236	239	199	199	199
	241	240	—	199	199	—
32	278	280	279	199	200	199
	280	—	—	200	199	—
42	317	315	317	200	199	199
	318	317	—	199	199	—
52	339	340	339	199	198	198
	—	338	—	198	198	—
65	355	355	355	199	200	200
	356	355	—	201	199	—
75	366	368	367	197	199	198
	367	367	—	197	199	—
85	382	380	380	198	199	199
	378	380	—	201	200	—
93	390	391	391	199	199	200
	392	391	—	201	199	—
100	419	419	419	—	—	—

Abb. 15. ΔF -Polythermen der Zinn-Zinklegierungen, gemessen a beim Heizen, b beim Abkühlen

gebracht werden können. Die Minima wandern mit abnehmendem Zinkgehalt schneller zu tiefen Temperaturen als die Maxima, die auf den Heizkurven nicht feststellbar sind. Die Temperaturen dieser Extremwerte sind auf Abb. 16 in das Zustandsdiagramm eingetragen. Der resultierende Kurvenverlauf ist dem der Liquiduslinie erstaunlich ähnlich. Eine quantitative Deutung dieses Befundes muß dahingestellt bleiben, doch sind hier zweifelsfrei sowohl die wechselnden Phasenarten und -mengen als auch die Leitfähigkeiten der Gemische (im Hinblick auf die Kennkurve) für den Frequenzgang mit verantwortlich.

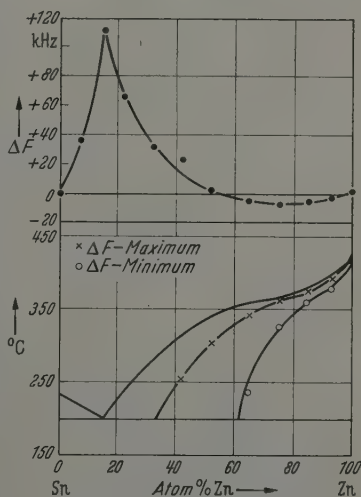


Abb. 16. Systematische Änderungen: Eutektische Frequenzsprünge, Lage der Maxima und Minima

Die gemessenen ΔF -Polythermen von Zinn-Zinkgemischen können auch berechnet werden, wenn vereinfachend vorausgesetzt wird, daß allein die Leitfähigkeit für den Verlauf der Frequenz bestimmend ist und wenn Additivität der spezifischen Leitfähigkeit aller Teile in sämtlichen Phasen angenommen wird.

Zur Berechnung für die Zn-Seite wurde folgende Beziehung verwendet:

$$\begin{aligned} \kappa_{\text{gesamt}} = & \kappa_{0,\text{Zn}} (1 + \alpha_{(0-419),\text{Zn}} t) \frac{V_{0,\text{Zn, fest}}^0}{100} + \left[1 - \frac{V_{0,\text{Zn, fest}}^0}{100} \right] \\ & \times \left[\kappa_{\text{Zn, fl.}} (1 + \alpha_{(419-450),\text{Zn}} \{t-419\}) \left(\frac{V_{0,\text{Zn}}^0 - V_{0,\text{Zn, fest}}^0}{100} \right) \right. \\ & \left. + \kappa_{\text{Sn, fl.}} (1 + \alpha_{(232-400),\text{Sn}} \{t-232\}) \frac{V_{0,\text{Sn}}^0}{100} \right] \end{aligned}$$

Hierbei bedeuten:

- κ_{gesamt} = spezifische Leitfähigkeit der Probe
- $\kappa_{0,\text{Zn}}$ = spez. Leitf. d. festen Zn bei 0°C^{20}
- $\kappa_{\text{Zn, fl}}$ = spez. Leitf. d. flüssigen Zn am Fp 419°C^{20}
- $\kappa_{\text{Sn, fl}}$ = spez. Leitf. d. flüssigen Sn am Fp 232°C^{23b}
- $\alpha_{(0-419)\text{Zn}}$ = mittl. T. K. d. spez. Leitf. v. Zn zw. 0°C bis 419°C^{20}
- $\alpha_{(419-450)\text{Zn}}$ = mittl. T. K. d. spez. Leitf. v. Zn zw. $419-450^\circ\text{C}^{20}$
- $\alpha_{(232-400)\text{Sn}}$ = mittl. T. K. d. spez. Leitf. v. Sn zw. $232-400^\circ\text{C}^{23b}$
- t = fortlaufende Temperatur

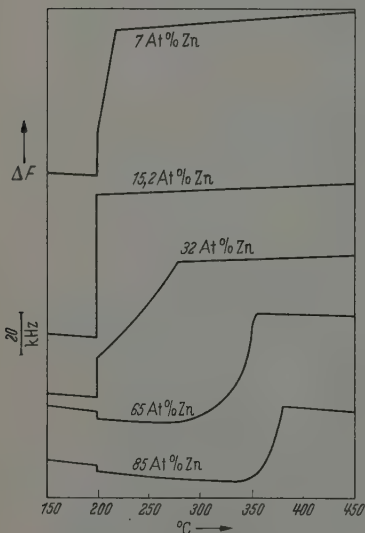


Abb. 17. Berechnete ΔF -Polythermen für Zinn-Zinklegierungen

Aus den errechneten κ -Werten und der für Zelle B gültigen Kennkurve sind die Ergebnisse für fünf Zusammensetzungen in Abb. 17 wiedergegeben. Ein Vergleich mit den gemessenen Polythermen (Abb. 15, S. 347) zeigt, daß zwar keine absolute Übereinstimmung erzielt wird, daß aber der prinzipielle Verlauf der Kurven trotz der vereinfachten Annahmen bei der Berechnung nahezu gleich ist. Der Verlauf der aus reinen Stoffen ermittelten Kennkurve ist somit prinzipiell richtig. Für den Verlauf von ΔF -Polythermen ist daher bei para- und diamagnetischen Stoffen die Änderung der spezifischen Leitfähigkeit offenbar ausschlaggebend.

2. Das System Blei-Zinn

Publikationen über das Schmelzdiagramm dieses Zweistoffsystems^{23a} enthalten übereinstimmende An-

gaben über den Verlauf der Schmelzkurve. Die Angaben der eutektischen Zusammensetzung von 72 bis 76 Atom-% Zinn und der Eutektikalen von 183 bis 184°C weichen nur wenig voneinander ab. Nur die Daten über die Mischbarkeit sind verschieden.

Die Messungen mit Hochfrequenz führten in Übereinstimmung mit gemittelten Literaturwerten^{23a} (Abb. 18) zur Eutektikalen bei 183°C und zur eutektischen Zusammensetzung bei 74 Atom-% Zinn. Für die Löslichkeit von festem Zinn in Blei erscheint der Literaturwert von 29,7 Atom-% Zinn auf Grund der Messungen mit Hochfrequenz etwas zu hoch, da die entsprechende ΔF -Polytherme in Abb. 19 noch einen eutektischen Sprung erkennen läßt. Zinn vermag nach diesen Messungen noch feste Mischungen mit 3 Atom-% Blei zu bilden, da die Polytherme dieser Legierung keinen

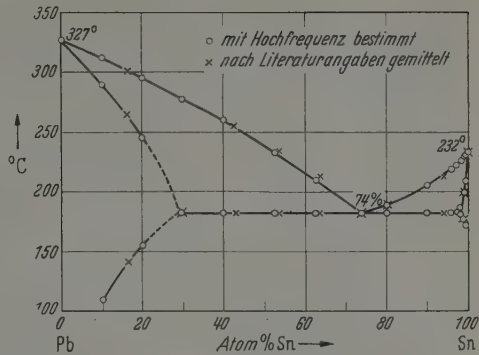
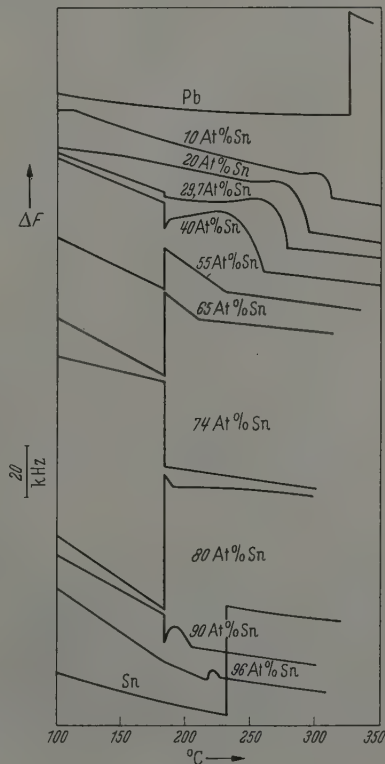


Abb. 18. Schmelzdiagramm der Blei-Zinnlegierungen

Abb. 19. ΔF -Polythermen der Blei-Zinnlegierungen, gemessen beim Abkühlen

ΔF -Sprung mehr zeigt, während er bei der Probe mit 96 Atom-% Zinn noch deutlich ablesbar auftritt. Die Meßergebnisse sind in Tab. 2 zusammengestellt und auf Abb. 18 graphisch wiedergegeben. Hier sind zum Vergleich auch die Literaturangaben nach LANDOLT-BÖRNSTEIN^{23a} eingetragen.

Tabelle 2

Atom-% Sn	Temperatur der Primärkrist. in °C		Temperatur der eutektischen Krist. in °C		Temperatur der Restkrist. in °C		Temperatur der Entmischung in °C	
	Heizen	Kühlen	Heizen	Kühlen	Heizen	Kühlen	Heizen	Kühlen
0	327	327	—	—	—	—	—	—
10	313	312	—	—	286	290	107	110
	311	312	—	—	288	290	103	110
20	295	294	—	—	243	247	156	155
	298	293	—	—	244	245	160	157
29,7	278	278	184	183	—	—	—	—
	278	276	180	182	—	—	—	—
40	262	258	183	183	—	—	—	—
	259	261	183	182	—	—	—	—
55	232	233	183	183	—	—	—	—
	233	231	183	182	—	—	—	—
65	209	208	183	183	—	—	—	—
	208	210	182	183	—	—	—	—
74	—	—	182	184	—	—	—	—
	—	—	183	183	—	—	—	—
80	188	188	182	183	—	—	—	—
	189	190	182	183	—	—	—	—
90	205	205	183	183	—	—	—	—
	207	206	183	183	—	—	—	—
96	217	219	183	183	—	—	—	—
	219	219	—	183	—	—	—	—
97	223	223	—	—	184	184	181	182
	222	223	—	—	183	185	182	182
98	226	226	—	—	187	186	177	181
	228	226	—	—	184	184	178	180
99	230	227	—	—	199	204	173	179
	230	228	—	—	206	202	178	178
99,5	230	229	—	—	208	209	172	176
	229	230	—	—	208	209	—	173
100	232	232	—	—	—	—	—	—

Als Probematerial wurden Elektrolytzinn und Probierblei mit einem Reinheitsgrad von 99,95% Blei verwendet. Die Vakuumgefäße mit den Legierungen überdauerten in der Regel sämtliche Versuche.

Die Messungen an diesem System wurden mit Zelle B durchgeführt.

Die systematische Änderung der ΔF -Polythermen in Abhängigkeit von der Zusammensetzung ist aus ΔF -Abkühlkurven in Abb. 19 wiedergegeben. Abb. 20 enthält die eutektischen ΔF -Sprünge bei den verschie-

denen Zusammensetzungen. Das entstehende Kurvenbild unterscheidet sich wesentlich von dem der Zinn-Zinklegierungen. Zur Deutung dieses Kurvenverlaufs kann sowohl der Verlauf der Kennkurve wie die Mischkristallbildung herangezogen werden, die mit Depression der Leitfähigkeit verbunden ist. Eine befriedigende Erklärung für den spitzen Abfall im Eutektikum hat sich aber auch dann ohne Annahme der Existenz eines Sn_3Pb nicht erbringen lassen.

Von Berechnungen der ΔF -Polythermen dieser Legierungen ist abgesehen worden, weil die genauen Daten der spezifischen Leitfähigkeiten der Mischkristalle und vor allem ihrer Temperaturkoeffizienten fehlen.

3. Das System Wismut-Antimon

Das Schmelzdiagramm für Wismut-Antimonlegierungen ist bereits früh und von mehreren Autoren^{4, 10, 17} aus thermischen Messungen angegeben, vollständig jedoch erst durch OTANI³² an Leitfähigkeitsmessungen aufgeklärt worden. Zusammen mit den Ergebnissen der Messungen mit Hochfrequenz sind diese Angaben in Abb. 21 (S. 352) eingetragen.

Tab. 3 (S. 352) enthält die Meßwerte nach der Hochfrequenz-Methode.

Die Abweichungen sind vornehmlich auf ein bei ersten Messungen nach der Hochfrequenzmethode noch unzureichend berücksichtigtes Temperaturgefälle in der Meßzelle zurückzuführen, auch war die Meßzelle (Typ B) nicht evakuiert. Die Angaben von OTANI³² werden daher als die richtigeren angesehen.

Die Systematik der gemessenen ΔF -Abkühlkurven ist aus Abb. 22 ersichtlich. Ihre Erläuterung gelingt relativ einfach: Aus der für Zelle B gültigen Kennkurve und den Leitfähigkeiten der reinen Stoffe ergibt sich, daß zumindest bei höheren Temperaturen mit steigenden spezifischen Leitfähigkeiten auch ΔF zunimmt. Da für die homogenen Phasen (fest und flüssig) vorausgesetzt werden kann, daß ihre spezifischen Leitfähigkeiten mit wachsender Temperatur sinken, ist auch für die entsprechenden ΔF -Kurvenäste eine fallende Charakteristik zu erwarten. Primär- und Restkristallisationen geben sich auf den ΔF -Polythermen als Maxima

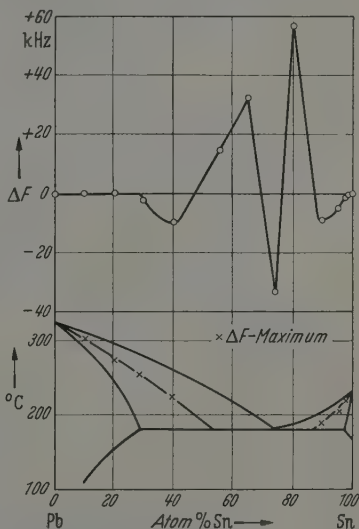


Abb. 20. Systematische Änderungen: Eutektische Frequenzsprünge, Lage der Maxima

und Minima bzw. als Knickpunkte zu erkennen. Da von beiden Metallen bekannt ist, daß ihre Leitfähigkeiten sich beim Übergang von fester zur

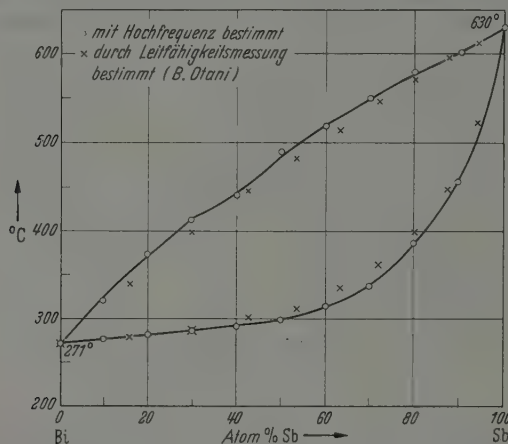


Abb. 21. Schmelzdiagramm der Wismut-Antimonlegierungen

Tabelle 3

Atom-% Sb	Temperatur der Primärkrist. in °C			Temperatur der Restkrist. in °C		
	Heizen	Kühlen	Mittel	Heizen	Kühlen	Mittel
0	271	271	271	—	—	—
10	277	280	278	326	320	322
	—	276		—	320	
20	280	286	282	377	374	376
	—	281		—	376	
30	280	284	283	412	408	411
	—	286		—	414	
40	290	291	290	438	438	439
	—	291		—	440	
50	297	302	299	490	490	490
	—	297		—	490	
60	315	313	314	516	520	517
	—	315		—	515	
70	337	337	338	551	550	551
	—	342		—	553	
80	384	386	386	580	582	581
	—	387		—	582	
90	455	456	455	600	605	601
	—	454		—	599	
100	630	630	630	—	—	—

flüssigen Phase erhöhen, ist ein positiver ΔF -Sprung bei der Schmelztemperatur die Folge. Bei Mischkristallen, die eine geringere Leitfähigkeit als die reinen Komponenten besitzen, wird beim Schmelzen durch ihren Zerfall der Effekt der Leitfähigkeitserhöhung noch verstärkt. Entsprechend hat auch die Polytherme der Legierung mit 10% Antimon eine größere Differenzfrequenzänderung als das reine Wismut. Dieser ΔF -Hub nimmt mit steigendem Antimongehalt ab. Die Ursache hierfür liegt in dem stark durchbogenen Verlauf der Soliduslinie. Mit zunehmendem Antimongehalt bilden sich für gleiche Temperaturintervalle abnehmende Mengen Schmelze. Entsprechend nimmt die hierdurch verursachte Leitfähigkeitserhöhung ab. Es überwiegt dann schließlich infolge des negativen Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit in der Schmelze wie im Mischkristall die Leitfähigkeitserniedrigung und es resultieren ΔF -Polythermen mit ausschließlich fallender Charakteristik.

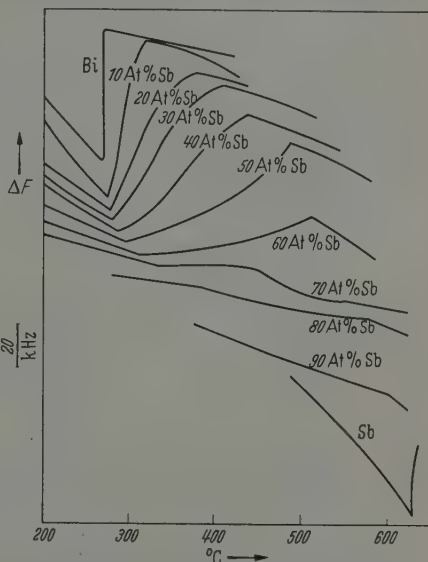


Abb. 22. ΔF -Polythermen der Wismut-Antimon-Legierungen, gemessen beim Abkühlen

VI. Differenzfrequenz-Isothermen

In ersten Tastversuchen wurden auch ΔF -Isothermen in Zelle B aufgenommen, deren Angabe in Abb. 23 nur mit Vorbehalt erfolgt. Maßgebend hierfür ist, daß zur Aufstellung der Isothermen „Absolutmessungen“ der Differenzfrequenz in verschiedenen Meßgefäßen erforderlich sind und kleine Abweichungen in deren geometrischen Abmessungen bereits erhebliche Streuungen hervorrufen können. Auch lassen sich Unterschiede der Zahl und Anordnung etwa vorhandener Lunker in den verschiedenen Proben nicht eliminieren. Schließlich kann experimentell nicht sichergestellt werden, daß jedes Meßgefäß sich bei jeder Messung in der genau gleichen Stellung zur Spule befindet, wodurch Streuungen bis zu 16 kHz auftreten. Zur Aufstellung der Isothermen werden die

Meßwerte daher auf die vollständig flüssige Füllung jeder Meßzelle bezogen, im System Sn-Zn auf die 450°-Isotherme, für Pb-Sn-Legierungen auf die Isotherme bei 400° C.

Abb. 23 enthält außerdem ΔF -Isothermen, die aus ΔF -Polythermen abgeleitet worden sind und sich den direkten Bestimmungen erstaunlich

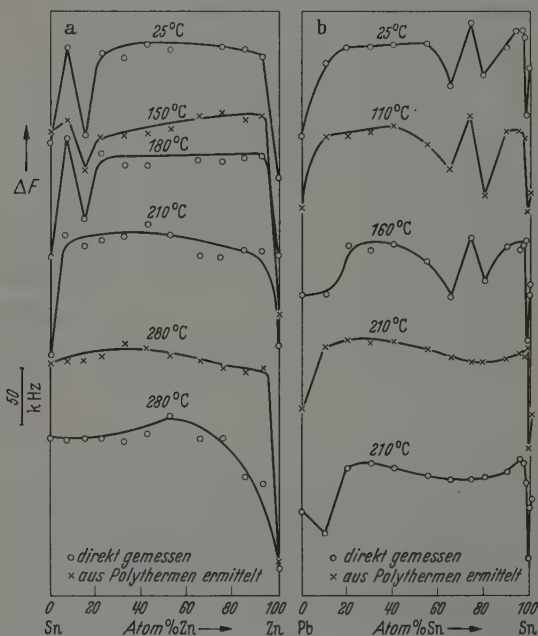


Abb. 23. a ΔF -Isothermen der Zinn-Zinklegierungen; b ΔF -Isothermen der Blei-Zinnlegierungen

gut einordnen. Der Verlauf der Isothermen ist somit vom Weg der Bestimmung unabhängig.

Die Isothermen zeigen allgemein einen relativ kontinuierlichen Verlauf so lange flüssige Phasen vorhanden sind und keine Mischkristalle auftreten. Letztere sind erwartungsgemäß stets an Extremwerten erkennbar. Überraschend deutlich sind eutektische Gemische durch Unregelmäßigkeiten im Isothermenverlauf gekennzeichnet. Auffällig ist die Analogie dieser Isothermen mit den in Abb. 16 (S. 347) u. 20 (S. 351) gezeichneten Kurven für ΔF -Sprünge der Polythermen. Eine eingehendere Untersuchung dieser Zusammenhänge steht noch aus.

Zusammenfassung

Messungen mit Hochfrequenz sind ein ausgezeichnetes Mittel zur Registrierung von Phasenübergängen und damit auch zur Aufnahme von Zustandsdiagrammen. Unter geeigneten Bedingungen sind Phasenübergänge mit hoher Genauigkeit als Extremwerte auf ΔF -Polythermen ablesbar.

Bei Untersuchung para- und diamagnetischer Metalle in Spulenzellen ist die spez. Leitfähigkeit für die Anzeige entscheidend. Der angezeigte Meßwert ist stets durch Eigenschaftsänderungen der Meßzelle beeinflusst, doch läßt sich diese Einwirkung experimentell berücksichtigen. Es gelingt auch, ΔF -Polythermen zu berechnen und ihre systematische Änderung zu deuten. Berechnete ΔF -Polythermen und experimenteller Befund stehen qualitativ in guter Übereinstimmung.

Messungen an den Systemen Zinn-Zink, Blei-Zinn, Wismut-Antimon werden beschrieben.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sagen wir für die gewährte Unterstützung aufrichtigen Dank.

Einige Metalle wurden uns in dankenswerter Weise vom Metallhüttenmännischen Institut der Bergakademie Clausthal überlassen.

Literatur

- ¹ BLAEDEL, W. J., u. H. V. MALMSTADT: *Analyt. Chemistry* **22**, 734 (1950); vgl. diese Z. **132**, 288 (1951). — ² BLAEDEL, W. J., u. H. V. MALMSTADT: *Analyt. Chemistry* **22**, 1413 (1950); vgl. diese Z. **133**, 361 (1951). — ³ BLAEDEL, W. J., H. V. MALMSTADT, D. L. PETITJEAN u. W. K. ANDERSON: *Analyt. Chemistry* **24**, 1240 (1952); vgl. diese Z. **140**, 284 (1953). — ⁴ COOK, M.: *J. Inst. Metals* **2**, 421 (1921). — ⁵ CRUSE, K.: *Z. Elektrochem.*, *Ber. Bunsenges. physik. Chem.* **61**, 1123 (1957). — ⁶ CRUSE, K., u. R. HUBER: *Angew. Chem.* **66**, 625 (1954); vgl. diese Z. **146**, 439 (1955); siehe auch K. CRUSE: *Chem. Rdsch.* Nr. 18 vom 15. 9. 1958 und *Dechema-Monographie* Nr. 31 (1958). — ⁷ CRUSE, K., u. R. HUBER: *Die Hochfrequenztitration*, Verlag Chemie, Heidelberg 1957. — ⁸ CRUSE, K., B. RICKE u. R. HUBER: *Forschungsber. Wirtsch.- und Verh.-Minist. NRW*, Nr. 309 (1956). — ⁹ GARN, P. D., u. S. S. FLASCHEN: *Analyt. Chemistry* **29**, 268 (1957). — ¹⁰ GAUTIER, H.: *Contribution a l'étude des alliages*, Paris 1901, S. 114. — ¹¹ GRUBE, G.: *Z. Elektrochem. angew. physik. Chem.* **34**, 99 (1950). — ¹² HALL, J. L.: *Analyt. Chemistry* **24**, 1236 (1952); vgl. diese Z. **140**, 283 (1953). — ¹³ HEYCOCK, C. T., u. F. H. NEVILLE; *J. chem. Soc. (London)* **71**, 392 (1897). — ¹⁴ HONDA, M., K. NAKANO u. A. SATUKA: *J. chem. Soc. Japan* **75**, 1299 (1954). — ¹⁵ HUBER, R., u. K. CRUSE: *Z. Elektrochem.*, *Ber. Bunsenges. physik. Chem.* **58**, 156 (1954). — ¹⁶ HUBER, R., u. K. CRUSE: *Z. physik. Chem. N. F.* **12**, 273 (1957). — ¹⁷ HÜTTNER, K., u. G. TAMMANN: *Z. anorg. allg. Chem.* **44**, 131 (1905). — ¹⁸ KAPCAN, O. L., u. V. A. TEPLJAKOV; *Ž. anal. Chim.* **8**, 131 (1953); vgl. diese Z. **145**, 281 (1955). — ¹⁹ KLUTKE, F.: *Arch. techn. Messen*, V 3514 (Sept. 1950). — ²⁰ KNAPWOST, A., u. F. THIEME: *Z. Elektrochem.*, *Ber. Bunsenges. physik. Chem.* **60**, 1175 (1956). — ²¹ KOSFELD R., u. B. RICKE: *Elektron. Rdsch.* **2**, 53 (1958). — ²² KRETZMANN, siehe RICHTER H.: *Elektronik in Selbstbau und Versuch*, Franckh'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart 1957. — ²³ LANDOLT-BÖRNSTEIN: *6. Aufl.*, Springer-Verlag; ^a II, 3 (1956); ^b IV, 3 (1957). — ²⁴ LORENZ, R., u. D. PLUMBRIDGE: *Z. anorg. allg. Chem.* **88**, 228 (1913). — ²⁵ MASUI, M., u. Y. KAMURA:

J. pharmac. Soc. Japan **71**, 1294 (1951). — ²⁶ MÜNSTER, A., u. K. SAGEL: Z. physik. Chem. N. F. **14**, 296 (1958). — ²⁷ NAKANO, K.: J. chem. Soc. Japan **75**, 776 (1954). — ²⁸ OELSEN, W.: ^a Arch. Eisenhüttenwes. **26**, 519 (1955); **28**, 1 (1957); ^b Z. Metallkunde **48**, 1 (1957). — ²⁹ OELSEN, W., u. E. SCHÜRMANN: Gießerei **44**, 113 (1957). — ³⁰ OELSEN, W., E. SCHÜRMANN u. G. HEYNERT: Arch. Eisenhüttenwes. **26**, 19 (1955). — ³¹ OELSEN, W., E. SCHÜRMANN, H. I. WEIGT u. O. OELSEN: Arch. Eisenhüttenwes. **27**, 487 (1956). — ³² OTANI, B.: Sci. Rep. Tōhoku Univ. **13**, 293 (1925). — ³³ REILLEY, CH. N., u. W. H. McCURDY jr.: Analyt. Chemistry **25**, 86 (1953); vgl. diese Z. **146**, 440 (1955). — ³⁴ RICKE, B. Diplomarbeit, Techn. Hochsch. Aachen, und Bergakademie Clausthal, 1956. — ³⁵ SCHMIDT, F. J.: Analyt. Chemistry **29**, 1060 (1957); vgl. diese Z. **161**, 312 (1958) — ³⁶ WEST, PH. W., T. S. BURKHALTER u. L. BROUSSARD: Analyt. Chemistry **22**, 469 (1950); vgl. diese Z. **133**, 200 (1951).

Prof. Dr. K. CRUSE, Clausthal-Zellerfeld, Paul-Ernst-Straße 4

Clinical Laboratory, 18/3A, The Mall, Kanpur (India)

Circular Paper Chromatographic Technique for the Separation of Mixtures of Sulpha-drugs

By

SWARUP NARAIN TEWARI and DHARAM NARAIN TRIPATHI

(Eingegangen am 7. November 1958)

Enough work has been done for the separation and identification of sulphonamides from biological fluids, urine etc. LONGENECKER² has described the paper chromatographic separation of sulphonamides,

Table

Sulpha-drugs	R _f Values	
	Butanol-acetic acid-water (5:1:4)	Butanol-NH ₄ OH (5:1)
1. Sulphadiazine	0.48	0.21
2. Sulphaguanidine	0.35	0.41
3. Sulphathiazol	0.46	0.44
4. Sulphanilamide	0.43	0.55
5. Sulphamezathine	0.50	0.47
6. Sulphamerazine	0.49	0.35
7. Sulphacetamide	0.44	0.68
8. Sulphapyridine	0.52	0.70

sulphones and their metabolic products on strips of paper. THOMAS⁷, ROBINSON⁵, STEEL⁶ and BRAY¹ have also described the separation of sulphonamides. DE REEDER⁴ analysed the mixtures of sulphonamides by making a division of water-soluble and water-insoluble groups. PUCHER³ recently reported in detail on the possible

mechanism responsible for the separation of sulpha-drugs. The present paper records the data on the separation of sulpha-drugs by circular paper chromatographic technique.

Whatman No. I. filter paper discs of 18 cm diameter were used and the temperature was maintained at 35° C. A drop of the mixture (dissolved in ammonia) to

be chromatographed was placed at the centre of the circular sheet. The solvent feeding wick was applied at the centre of the spot of the filter disc which was placed on a petri dish. Another petri dish acted as a cover. The solvents both acidic and alkaline were used for the irrigation of the chromatogram. After the development the discs were dried and sprayed with the developer (1% p-dimethylaminobenzaldehyde in 3% HCl solution) to give clear orange-yellow circular bands of sulphonamides. The zones are compared with known chromatographs.

The Table (p. 356) gives the R_f values of various sulphonamides separated from their mixtures in two different solvents.

In the course of investigations, it was thought worthwhile to employ this technique for the detection of sulpha-drugs in toxicological analysis. Some very good chromatograms of sulpha-drugs were obtained when analysis was subjected to tissues and urine etc. A detailed account of this application will be published elsewhere.

References

- ¹ BRAY, H. G., et al.: *Biochemic. J.* **48**, 400 (1951). — ² LONGENECKER, W. H.: *Analyt. Chemistry* **21**, 1402 (1949); cf. *Z. analyt. Chem.* **135**, 55 (1952). — ³ PUCHER, J.: *Farmacj-polska* **10**, 15 (1954). — ⁴ DE REEDER, P. L.: *Anal. chim. Acta* (Amsterdam) **8**, 325 (1953); cf. *Z. analyt. Chem.* **142**, 121 (1954). — ⁵ ROBINSON, R.: *Nature* (London) **168**, 512 (1951); cf. *Z. analyt. Chem.* **136**, 434 (1952). — ⁶ STEEL, A. E.: *Nature* (London) **168**, 877 (1951); cf. *Z. analyt. Chem.* **136**, 369 (1952). — ⁷ THOMAS, G., and J. RANSY: *J. Pharmac. Belgique* **5**, 263 (1950).

Dr. S. N. TEWARI, 18/3A, The Mall, Kanpur (India)

Clinical Laboratory, 18/3A, The Mall, Kanpur (India)

Toxicological Investigations of Microquantities of Alkaloids by Ring Paper Chromatography

By

SWARUP NARAIN TEWARI and DHARAM NARAIN TRIPATHI

(Eingegangen am 7. November 1958)

The technique of paper chromatography has been applied in the separation of various types of alkaloids as described by LEDERER². SCHULTZ and STRAUSS⁴ separated several alkaloids from their mixtures by employing neutral, alkaline and acid developing solvents. The paper chromatography of alkaloids has been reviewed by MUNIER³. This new technique gave an encouragement to the toxicologist with the problem of extracting and detecting from viscera an increasing number of organic poisons. The old methods of colour reactions and physiological actions on animals can easily be replaced by this chromatographic technique which gives permanent results for the record of the toxicologist as an evidence in the court.

The present paper records the separation of various alkaloids extracted from viscera, vomit stomach washes and urine etc.

The alkaloids were extracted in alkaline medium by the Stas-Otto process. The horizontal migration technique for the irrigation of the chromatograms was employed. The solvent used was a mixture of n-butanol-acetic acid-water (25 : 5 : 10), the upper layer of the mixture being used. Whatman No. 1 filter paper (buffered papers), circular sheets were employed. A drop of the alkaloid (dissolved in dilute acetic acid) was placed at the centre of the circular sheet. The filter paper was dried and the solvent wick was applied just below the centre of the filter paper. The whole system was kept inside a glass chamber saturated with the solvent vapours at a constant temperature of 20° C. The circular sheet of paper was taken out after about half an hour from the apparatus and allowed to dry. First the observation of alkaloidal zones was made under Hanovia "Chromatolite" Ultra Violet lamp, emitting 2537 Å radiations on paper. The alkaloids (quinine, quinidine, cinchonidine, papaverine etc.) were detected by fluorescence, while others were detected by the fluorescence-quenching technique of HOLIDAY and JOHNSON¹. These appeared as blue black spots due to quenching of fluorescence of paper in those regions. The spots on the chromatographic paper were revealed by spraying a modified Dragendorff solution for the development of the alkaloid on the paper. (This solution consisted of 0.85 g bismuth-nitrate, 10 ml acetic acid, 40 ml water, mixed with 8 g KI and 20 ml water. 10 ml of this solution were diluted with 5 ml of acetic acid and 25 ml of water). The advantage of this reagent being that it produces with different compounds a variety of shades of orange and red.

The following Table gives the R_f values of separated alkaloids.

Table

Alkaloids	R_f Values	Alkaloids	R_f Values
Atropine	0.48	Morphine	0.18
Hyoscine	0.26	Codeine	0.23
Hyoscyamine	0.19	Cocaine	0.43
Strychnine	0.31	Quinine	0.51
Brucine	0.16	Nicotine	0.06

This technique has many advantages to the toxicologist who has to detect a very small quantity of poison from the viscera in daily routine in his laboratory.

References

- ¹ HOLIDAY, E. R., and E. A. JOHNSON: *Nature* (London) **163**, 216 (1949). —
- ² LEDERER, M.: *Chromatography*, p. 137, Elsevier Amsterdam (1953). — ³ MUNIER, R.: *Bull. Soc. chim. France* **1952**, 852; cf. *Z. analyt. Chem.* **141**, 130 (1954). —
- ⁴ SCHULTZ, O.-E., and D. STRAUSS: *Arzneimittel-Forsch.* **5**, 342 (1955); cf. *Z. analyt. Chem.* **154**, 451 (1957).

Dr. S. N. TEWARI, 18/3A, The Mall, Kanpur (India)

Gravimetric Determination of Palladium with 2-(o-Hydroxyphenyl) Benzoxazole

By

R. F. WILSON and L. J. BAYE

(Eingegangen am 17. November 1958)

Palladium has been determined gravimetrically with salicylaldoxime⁵, with B-furaldoxime⁴, with 1,2-cyclohexanedione⁷, with dimethylglyoxime¹¹, with phenylthiourea, thiophenol, and thiobarbituric acid³, with 1,10-phenanthroline⁶, and with 1,2,3-benzotriazole¹⁰. The aforementioned gravimetric methods as well as several other suggested procedures have been evaluated critically by BEAMISH¹.

2-(o-Hydroxyphenyl)benzoxazole has been studied recently as an organic precipitant for cadmium by WALTER and FREISER^{8,9}. BYRN and ROBERTSON² found that this reagent precipitated copper quantitatively from a solution containing ethylenediaminetetraacetic acid at a pH of 11.

The purpose of this study is to investigate the possibility of obtaining accurate and reproducible results in the direct gravimetric determination of palladium with 2-(o-hydroxyphenyl)benzoxazole.

Experimental

Reagents, Solutions and Apparatus. An accurately weighed sample of 1.99521 g of palladium metal, obtained from A. D. Mackay, Inc., was dissolved by treating the metal with hot fuming nitric acid and digesting the solution to a small volume. The resulting solution was diluted to 1 liter in a volumetric flask with distilled water. This solution was standardized according to the procedure of WILSON and WILSON¹⁰.

The reagent, 2-(o-hydroxyphenyl)benzoxazole, was obtained from Eastman Kodak Company, and was purified by recrystallizing from ethyl alcohol. A saturated solution of the reagent in ethyl alcohol was used.

All weighings were made using a Sartorius Selecta semimicro balance. The precipitates were filtered on medium porosity sintered-glass crucible.

Properties of the Palladium-2-(o-Hydroxyphenyl) Benzoxazole Precipitate. Temperatures of at least 130° C are safe for drying the precipitate. Constant weight was obtained for the precipitates after they had been dried at 110° C for 40 minutes. The precipitate which is yellow in color did not show sensitivity to diffuse light. The compound is slightly soluble in organic solvents such as glacial acetic acid, chloroform and N,N-dimethylformamide. However, the compound is insoluble in basic medium such as sodium hydroxide solution. The compound appears to exhibit a sublimation and/or melting point; however, this subject will

stirring to form the precipitate. The precipitate is filtered immediately on a weighed medium porosity, sintered-glass crucible and washed several times with a 50% ethyl alcohol solution. The precipitate is dried at 110°C for 1 hour to constant weight. The theoretical factor for palladium corresponding to the formula $\text{Pd}(\text{C}_{13}\text{H}_8\text{NO}_2)_2$ is 0.0204, the value used to calculate the palladium content of the precipitate.

The data obtained from several determinations of palladium with 2-(o-hydroxyphenyl)benzoxazole in the presence of interfering ions are shown in Table 2.

Table 2. *Gravimetric Determination of Palladium in Presence of Diverse Ions*

Pd taken mg	Ion added mg	Pd found mg	Difference mg
9.98	1.6 Pt ^{II}	9.99	0.01
9.98	3.6 Rh ^{III}	9.99	0.01
9.98	1.3 Ru ^{III}	10.09	0.11
9.98	3.5 Ir ^{IV}	10.03	0.05
9.98	1.6 Os ^{VIII}	9.96	— 0.02
9.98	4.8 Fe ^{III}	9.94	— 0.04
9.98	3.5 Ni ^{II}	10.04	0.06
9.98	3.2 Cu ^{II}	10.15	0.17
9.98	2.5 Mg ^{II}	9.97	— 0.01
9.98	1.2 Zn ^{II}	10.02	0.04
9.98	2.8 Al ^{III}	10.01	0.03
9.98	19.2 Cl [—]	9.98	0.00
9.98	22.6 NO ₃ [—]	9.99	0.01
9.98	18.7 SO ₄ ^{2—}	9.97	— 0.01

Summary

A method has been developed for the direct gravimetric determination of palladium. The method saves time and is reproducible and accurate. Of the several cations and anions studied, only a few of the cations interfered seriously with the determination of palladium.

Acknowledgment. The authors wish to express their sincere thanks to the ROBERT A. WELCH Foundation for a grant which supported this study.

References

- ¹ BEAMISH, F. E.: *Talanta* **1**, 1 (1958). — ² BYRN, E. E., and J. H. ROBERTSON: *Analyt. Chemistry* **26**, 1605 (1954). — ³ CURRAH, J. E., W. A. E. MCBRIDE, A. J. CRUIKSHANK and F. E. BEAMISH: *Ind. Engng. Chem., anal. Edit.* **18**, 120 (1946). — ⁴ HAYES, J. R., and G. C. CHANDLER: *Ind. Engng. Chem., anal. Edit.* **14**, 491 (1942). — ⁵ HOLZER, H.: *Z. analyt. Chem.* **95**, 392 (1933). — ⁶ RYAN, D. E., and P. FAIRER: *Canad. J. Res.* **27B**, 67 (1949); cf. *Z. analyt. Chem.* **130**, 276 (1949/50). — ⁷ VOTER, R. C., CH. V. BANKS and H. DIEHL: *Analyt. Chemistry* **20**, 652 (1948); cf. *Z. analyt. Chem.* **132**, 66 (1951). — ⁸ WALTER, J. L., and H. FREISER: *Analyt. Chemistry* **24**, 984 (1952); cf. *Z. analyt. Chem.* **138**, 438 (1953). — ⁹ WALTER, J. L., and H. FREISER: *Analyt. Chemistry* **24**, 985 (1952); cf. *Z. analyt. Chem.* **142**, 300 (1954). — ¹⁰ WILSON, R. F., and L. E. WILSON: *Analyt. Chemistry* **28**, 93 (1956); cf. *Z. analyt. Chem.* **152**, 369 (1956). — ¹¹ WUNDER, H., and V. THURING: *Chemiker-Ztg.* **2**, 550 (1912).

Prof. R. F. WILSON, Department of Chemistry, Texas Southern University,
Houston 4, Texas (USA)

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

Die Trennung des Molybdäns von Vanadium durch Extraktion als Tributylammonium-molybdän-thioglykolat

Von

MAX ZIEGLER und HANS-GEORG HORN

(Eingegangen am 27. November 1958)

Kürzlich wurde über die selektive Sorption des Molybdäns als Thioglykolatkomplex an Anionenaustauschern bei p_H -Werten unterhalb von 2 berichtet¹.

Bei der Benutzung von substituierten Ammoniumsalzen als extraktionsfördernden Mitteln ist die Trennung auch durch Ausschütteln des Molybdänkomplexes ausführbar. Der Tributylammonium-vanadyl-thioglykolatkomplex ist im p_H -Bereich 2,7–9, der analoge Molybdänkomplex bereits ab p_H 1,5 bis in das schwach alkalische Gebiet mit Methylenchlorid extrahierbar. Zum Arbeiten im p_H -Bereich unter 2 ist die Verwendung von Tributylammoniumchlorid statt des Acetats, welches bisher zu Extraktionen benutzt wurde, erforderlich, weil es weniger stark puffert.

Die Extraktion des Molybdäns erfolgt unter gelbroter bis tiefroter Färbung der nichtwäßrigen Phasen. Zur Bestimmung des Molybdäns wird das Methylenchlorid abgedampft. Den Rückstand verascht man mit Salpetersäure und Salzsäure teilweise und fällt nach dem Verdünnen und Abpuffern der Mineralsäure durch Ammoniumacetat das Molybdän als Bleimolybdat.

Arbeitsvorschrift

a) *Extraktion.* Die Probenlösung, die etwa 100 mg Molybdän als Molybdat oder Oxochloromolybdat(VI) sowie bis 1 g Vanadium als Vanadat oder in saurer Lösung als Oxyvanadium(V)-salz enthält, wird im Schütteltrichter mit kurzem Rohransatz mit Salzsäure oder Natronlauge und Ammoniumacetat auf den p_H -Wert 1,5 eingestellt (Lyphan-Papier). Nach dem Zusatz von 15 ml verd. Thioglykolsäure und 8 ml Tributylammoniumchloridlösung extrahiert man mit 10 ml Methylenchlorid und trennt die nichtwäßrige Phase ab. Zur nachfolgenden zweiten Extraktion setzt man 2 ml Tributylammoniumchloridlösung sowie 1 ml verd. Thioglykolsäure zu und extrahiert mit 5 ml Methylenchlorid. Nach erfolgter Phasentrennung schüttelt man 2 mal jeweils mit 5 ml Methylenchlorid aus. Die wäßrige Phase ist — bei Abwesenheit großer Mengen Eisen — nun rein blau*. Die vereinigten nichtwäßrigen Phasen werden im Becherglas auf dem Wasserbad von Methylenchlorid befreit. Es entsteht eine schwarzbraune noch gut bewegliche Flüssigkeit.

* Über die Trennung von Eisen nach einem ähnlichen Verfahren wird berichtet werden.

b) *Naß-Veraschung*. Man benutzt ein Gemisch von 6 ml konz. Salpetersäure + 1 ml konz. Salzsäure, das man in kleinen Anteilen zur molybdänhaltigen, etwas abgekühlten Lösung zusetzt. Der Oxydationsvorgang setzt plötzlich ein und wird durch langsamen Säurezusatz in mäßigen Grenzen gehalten. Schließlich erwärmt man mit kleiner Flamme,

jedoch nur bis zum Nachlassen der Stickoxydentwicklung. Dabei ist eine hellrotbraune Flüssigkeit entstanden. Ist diese noch ziemlich dunkel, so oxydiert man weiter unter Zusatz von 2 ml konz. Salpetersäure (Gesamtdauer der Veraschung etwa 1 Std.). Wird auf diese Art verascht, dann entsteht beim Verdünnen mit Wasser auf etwa 80 ml eine schwach weißlich-trübe Flüssigkeit (zuweilen grünlich oder gelblich), jedoch kein flockiger Niederschlag.

Zur Fällung des Molybdäns fügt man 50 ml Ammoniumacetatlösung hinzu, erhitzt bis zum Sieden und fällt durch tropfenweise Zugabe von Bleinitratlösung,

jedoch mit einem nur geringen Überschuß. Nach dem Abkühlen wird der Bleimolybdatniederschlag abfiltriert und zunächst mit 2%iger Ammoniumnitratlösung, dann mit Wasser gewaschen. Man bringt das Bleimolybdat bei 500–600° C zu konstantem Gewicht.

Reagentien. 1. Tri-*n*-butylammoniumchloridlösung. In 110 ml Tributylamin werden unter Kühlung 5 g Aktivkohle und 60 ml verd. Salzsäure (1:1) eingerührt. Nach völligem Abkühlen des Reaktionsproduktes rührt man nach Zusatz von 5 g Aktivkohle weitere 80 ml verd. Salzsäure (1:1) ein. Man mischt bis zum Abkühlen weiter durch und filtriert die Kohle dann ab. Es ist frisch destilliertes, wasserhelles Amin zu benutzen. Eine schwache Gelbfärbung des Tributylammoniumchlorids stört nicht; man kann aber durch Behandlung mit Aktivkohle auch fast wasserhelle Produkte erzielen.

2. 50%ige Ammoniumacetatlösung.

3. 4%ige Bleinitratlösung.

Nach diesem Verfahren durchgeführte Trennungen Molybdän/Vanadium sind in der Tabelle zusammengestellt. Sie zeigen bis zum Verhältnis $\text{Mo} : \text{V} = 1 : 10$ für die Molybdänbestimmung durchschnittliche Fehler von etwa 0,4%.

Zusammenfassung

Aus einem Gemisch von Molybdän- und Vanadyl-thioglykolat wird beim p_H -Wert 2 der Molybdänkomplex als Tributylammoniumsalz mit Methylenchlorid selektiv extrahiert. Das Molybdän läßt sich nach erfolgter

Tabelle

Gegeben als Molybdat mg	Molybdän		Mischungsverhältnis Mo : V; Vanadium gegeben als Vanadat
	Gefunden mg	Fehler %	
80,0	80,35	+ 0,45	1 : 1
80,0	79,9	– 0,1	1 : 1
80,0	80,6	+ 0,7	1 : 1
80,0	79,85	– 0,2	1 : 2
80,0	80,2	+ 0,3	1 : 2
80,0	80,6	+ 0,75	1 : 2
80,0	80,6	+ 0,75	1 : 2
80,0	80,7	+ 0,9	1 : 5
80,0	80,7	+ 0,9	1 : 5
80,0	80,2	+ 0,3	1 : 5
80,0	79,7	– 0,4	1 : 5
80,0	80,0	± 0	1 : 10
80,0	80,2	+ 0,3	1 : 10
80,0	80,1	+ 0,15	1 : 10
80,0	80,0	± 0	1 : 10

Teilveraschung des Eindampfückstands der nichtwäßrigen Phase als Bleimolybdat bestimmen.

Herrn Prof. Dr. O. GLEMSE, Direktor des Anorganisch-Chemischen Instituts der Universität Göttingen, danken wir für die Unterstützung der Arbeit durch Institutsmittel. — Dem Herrn Bundesminister für Atomkernenergie und Wasserwirtschaft sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir sehr für ihre Unterstützung.

Literatur

¹ ZIEGLER, M., u. W. RITTNER: diese Z. **164**, 310 (1958). —

Dr. MAX ZIEGLER, Göttingen, Anorg. Chem. Institut, Hospitalstraße 8—10

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

II. Analyse anorganischer Stoffe

Die Trennung von Kalium und Natrium durch Ionenaustausch verbessern F. OEHLMANN und M. HEIMER¹ durch Anwendung des Kationenaustauschers Wofatit KPS 200 (16% vernetzt). Dieser ermöglicht die Trennung auch bei großem Überschuß an Natrium und mit erträglichen Elutionsvolumina. — *Arbeitsvorschrift.* Der Austauscher (Farbenfabrik Wolfen) mit einer Korngröße von 0,4—0,5 mm wird 12 Std unter Wasser gequollen, dann 1½ Std unter 5 n Salzsäure stehen gelassen. Nach dem Auswaschen mit Wasser bis zur annähernd neutralen Reaktion füllt man ihn in ein Glasrohr von etwa 1 cm Durchmesser (z. B. Bürette) 45 cm hoch ein. Das Wasser wird durch 5% ige Kaliumchloridlösung verdrängt. Nach 12stündigem Stehen wäscht man mit 5 n Salzsäure bis zum Verschwinden der Kaliumreaktion im Eluat. Nach dem Waschen mit Wasser bis zur Neutralität ist die Säule arbeitsbereit und für etwa 25—30 Trennungen verwendbar. Die Durchlaufgeschwindigkeit bei den Trennungen wird auf 2—3 ml/min reguliert. — *Arbeitsweise bei Überschuß von Natrium.* Die neutrale oder schwach saure (0,5 n) Lösung, die insgesamt 1 g der zu trennenden Kationen enthalten kann, wird auf die Säule gebracht und mit etwa 65 ml Wasser bis zur fast neutralen Reaktion der ablaufenden Flüssigkeit gewaschen. Das Natrium wird mit etwa 250 ml 1,5 n Salzsäure eluiert. Nach Wechseln der Vorlage wird das Kalium mit etwa 85 ml 5 n Salzsäure aus der Säule herausgewaschen. Man füllt die vorgelegten Meßkolben auf 250 bzw. 100 ml auf und entnimmt aliquote Anteile zur Bestimmung der Elemente. Nach diesem Verfahren ist die Trennung und Bestimmung noch bei einem Verhältnis von Na:K = 1000:1 durchführbar, wenn das Kalium flammenphotometrisch bestimmt wird. Bei Na:K = 500:1 kann das Salzgemisch sofort in 1,5 n Salzsäure gelöst und das Natrium auch damit eluiert werden. Das Eluat verringert sich dadurch um etwa 80 ml. — *Arbeitsweise bei Kaliumüberschuß* (Na:K = 1:50). Man beschickt die Säule, wie zuvor beschrieben, eluiert das Natrium nach dem Neutralwaschen mit 125 ml 1,5 n Salzsäure und dann das Kalium mit 75 ml 5 n Salzsäure. — Unter den angegebenen Arbeitsbedingungen wird Lithium vor Natrium eluiert. Dabei ist eine saubere Trennung jedoch ebenso wenig möglich, wie die von Magnesium, das mit Kalium zusammen erscheint. Vollständig vom Austauscher zurückgehalten werden Calcium, Strontium und Barium.

¹ Chem. Techn. **10**, 296—299 (1958). Dtsch. Amt Material- u. Warenprüfung, Halle.
R. KLEMENT

Die Verwendung von „Säurechromdunkelblau“ und „Säurechromblau K“ als Indikatoren für die komplexometrische Calcium- und Magnesiumtitration empfehlen T. B. STJUNKEL und E. M. JAKIMEC¹ wegen der großen Empfindlichkeit dieser Indikatoren ($1,4 \cdot 10^{-7}$ g/ml für Calcium und $2 \cdot 10^{-8}$ g/ml für Magnesium, gegenüber $6 \cdot 10^{-7}$ g/ml für Calcium bei Verwendung von Murexid). Magnesium und Calcium können bei Verwendung der empfohlenen Indikatoren in der gleichen Probe nacheinander bei verschiedenen pH-Werten bestimmt werden: 0,1 g der Probe wird unter Erwärmen in wenig Salzsäure (1:1) gelöst und mit Lauge gegen Kongorotpapier neutralisiert. Dann versetzt man mit 5 ml 2 n Lauge und füllt mit Wasser auf 100 ml auf. Nach 1–2 min versetzt man mit einigen Tropfen der Indicatorlösung (Gehaltsangabe fehlt) und titriert mit 0,1 n oder 0,01 n ÄDTA-Lösung bis zum Farbumschlag nach Blau. Der ÄDTA-Verbrauch entspricht dem Calciumgehalt (ein Rückschlagen der Farbe in kurzer Zeit nach Rot ist ohne Bedeutung). Bei größeren Magnesiumgehalten und langsamem Indicatorumschlag versetzt man die Lösung zuvor mit 2 ml 2%iger Zuckerlösung. Die ausstitrierte Lösung wird mit 5 ml 2 n Salzsäure versetzt und gut geschüttelt, um das ausgefallene Magnesiumhydroxyd zu lösen, wobei der Indicator nach Rot umschlägt. Dann versetzt man mit 5–6 ml Ammoniakpufferlösung (pH 10) und titriert das Magnesium mit einer ÄDTA-Lösung, deren Konzentration dem Magnesiumgehalt angepaßt ist. Nach dieser Vorschrift wurden Testlösungen mit einem Verhältnis Calcium:Magnesium = 3:1 bis 1:8 mit einem Fehler von durchweg weniger als 1% titriert.

¹ Zavodskaja Laborat. 24, 23–25 (1958) [Russisch]. Kirov Polytechn. Inst. Sverdlovsk (UdSSR).
H. WUNDERLICH

Die papierchromatographische Strontium- und Bariumbestimmung beschreibt F. MODREANU¹ im Anschluß an frühere Arbeiten². — *Arbeitsweise.* Man trägt je 5 µl der 0,1 m Lösungen der Propionate² (mit dem Sr/Ba-Verhältnis von 9:1 bis 2:8) auf Whatman-Papier Nr. 1 ($32,5 \times 18$ cm) auf, trocknet 5 min bei 60° C und entwickelt aufsteigend mit einer Mischung aus Äthanol-Wasser-Propionsäure-Ammoniak [D 0,950] (100:10:5:5) bei $20^\circ \pm 1^\circ$ C. (Das Laufmittel wird zur Gleichgewichtseinstellung mindestens 24 Std vorher in den Tank gegeben). Nach genau 20 cm Steighöhe (~ 6 Std) nimmt man die Streifen aus dem Tank, trocknet sie 30 min bei 60° C und besprüht mit frischer, gesättigter Natriumrhodizonatlösung. Es entstehen deutliche rosa Flecke, die man mit einem weichen Bleistift umreißt und planimetrisch auswertet (Aus zählen von 2×2 mm-Quadraten). Die Beziehung zwischen Fleckgröße und Metallgehalt ist nicht völlig linear, so daß Eichkurven nötig sind. Im angegebenen Sr/Ba-Bereich ist die Trennung sehr gut (R_r-Werte: Sr > Ba). Bis 0,05 µMol Ba²⁺ und 0,1 µMol Sr²⁺ sind noch bestimmbar. Der Fehler einer Einzelbestimmung beträgt maximal 10%; es ist daher vorteilhaft, den Mittelwert aus 4–5 Parallelversuchen zur Bestimmung heranzuziehen.

¹ Naturwissenschaften 45, 310 (1958). Acad. R. P. R., Jassy (Rumänien). —

² MODREANU, F., S. FIŞEL u. A. CARPOV: Naturwissenschaften 44, 615 (1957); vgl. diese Z. 163, 134 (1958); Studii Cercetări ştiinţ. Chim. Iaşi (im Druck).

E. BANKMANN

Zur photometrischen Zinkbestimmung (bis zu 15% ZnO) empfehlen A. I. KRUPKIN und L. A. ŽEČKOVA¹ die Abscheidung des Metalls als Dipyramidontetrahodanid, $(C_{13}H_{17}ON_3)_2 \cdot H_2[Zn(SCN)_4]$, mit anschließender Bestimmung des Pyramidongehaltes des Niederschlages durch photometrische Messung. Ein 20facher Überschuß von Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium, Aluminium oder Antimon stört nicht bei der Bestimmung von 0,1 mg Zink. Barium, Blei und Eisen(III) stören; Barium und Blei können jedoch als Sulfate abgetrennt werden. Die Methode

gestattet, die Zinkbestimmung bei einem Zeitbedarf von 4 Std mit einem mittleren Fehler von 0,1–0,3% durchzuführen. — *Vorschrift.* 5 ml der zu untersuchenden Lösung (etwa 0,1–0,5 mg ZnO) werden in einem verschließbaren Kölbchen mit 2 ml Fällungsreagens vermischt und nach Verschließen des Kölbchens 2–3 Std auf 30° C gehalten. Dann wird der Niederschlag abfiltriert und 5 mal mit je 1 ml Amylacetat gewaschen. Den Niederschlag löst man in kochendem Wasser, überführt in einen 100 ml-Meßkolben und verdünnt mit Wasser auf 70–80 ml. Dann gibt man 10 ml Phosphorwolframsäurelösung hinzu und füllt mit Wasser zur Marke auf. Man läßt 1½ Std bei 20° C stehen und mißt die Extinktion der Lösung im Photometer unter Verwendung eines Rotfilters. Die Auswertung erfolgt mit Hilfe einer Eichkurve. *Reagentien:* a) Fällungsreagens: 10 ml einer 4%igen Pyramidonlösung werden mit 10 ml 50%iger Kaliumrhodanidlösung und 0,3 ml Eisessig vermischt; b) Phosphorwolframsäure: 0,4 g Ammoniumphosphormolybdat und 20 g Natriumwolframat werden mit 10 ml 87%iger Phosphorsäure und 150 ml Wasser 2 Std am Rückflußkühler gekocht. Nach Erkalten füllt man mit Wasser auf 200 ml auf und filtriert die Lösung.

¹ Ž. anal. Chim. **13**, 370–371 (1958) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Vavilov
Opt. Inst. Leningrad (UdSSR). H. WUNDERLICH

Die Isolierung trägerfreien Yttriums aus dem radioaktiven System Strontium-Yttrium durch elektrolytische Abscheidung wird von H. HAMAGUCHI, N. IKEDA und T. KAWASHIMA¹ untersucht. Das Yttrium wird hierbei auf einer Platinfolie als Kathode niedergeschlagen, während ein rotierender Platindraht als Anode dient. Elektrolysiert wird eine ⁹⁰Sr–⁹⁰Y-Lösung bei p_H 5–6 und einer Spannung von 2–6 Volt bei Zimmertemperatur. Als Elektrolyt kann sowohl NH₄Cl, als auch das entsprechende Nitrat bzw. Sulfat verwendet werden. Mit verdünnter Säure läßt sich das Yttrium von der Platinfolie ablösen. Die radiochemische Reinheit des so gewonnenen ⁹⁰Y ist besser als 99,9%.

¹ Jap. Analyst **7**, 243–246 (1958) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. refer.)
Tokyo Univ. Educat. (Japan). H. REUTER

Cer. Z. F. ŠACHOVA und S. A. GAVRILOVA¹ empfehlen die *photometrische Bestimmung von Cer(IV) als Cer(IV)-molybdänsäure* nach folgender *Vorschrift:* Zu der 0,025–0,4 mg Cer(IV) enthaltenden Lösung gibt man so viel Schwefelsäure, daß die Endlösung 0,2 n wird. Dann versetzt man mit 12 ml 5%iger neutraler Natriummolybdatlösung (bzw. 10 ml 5%iger Ammoniummolybdatlösung), füllt mit Wasser auf 25 ml auf und mißt nach 10 min die Extinktion der Lösung bei 380 mμ. Die Auswertung erfolgt mit Hilfe einer Eichkurve, die Empfindlichkeit beträgt 1 μg/ml. Beleganalysen und Genauigkeitsangaben fehlen.

¹ Ž. anal. Chim. **13**, 211–214 (1958) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Lomonosov-
Univ., Moskau. H. WUNDERLICH

Thorium. F. V. ZAIKOVSKIJ und L. I. GERCHARDT¹ empfehlen die *photometrische Bestimmung von Thorium mit Arsenazo²* („Uranon“, Natriumsalz der 2-Arsonophenyl-1-azo-2)-1,8-(dihydroxynaphthalin-3,6-disulfosäure) in Gegenwart von Zirkonium, Titan und Seltenen Erden. Zur Maskierung der Begleitelemente verwenden Verf. Weinsäure. Titan kann auch mit Ascorbinsäure oder Wasserstoffperoxyd maskiert werden. Bei genügendem Weinsäurezusatz kann Thorium neben der 35fachen Menge Zr, neben beliebigen Mengen der Seltenen Erden und neben einer Titankonzentration von 6 μg/ml bestimmt werden. Zur Abtrennung des Thoriums von den Hauptmengen Titan und Zirkonium wird eine Oxalatfällung unter Zugabe von Calcium als Kollektor durchgeführt. Der ausgefüllte Oxalatniederschlag enthält

das gesamte Thorium, die Seltenen Erden und Calcium, sowie Spuren Titan und Zirkonium. Die Oxalate werden verglüht und die entstehenden Oxyde nach folgender *Vorschrift* weiter behandelt: Etwa 20–25 mg der Oxyde werden in einen kleinen Tiegel gegeben, dessen Boden mit etwa 200–300 mg Natriumperoxyd bedeckt ist. Man deckt die Einwaage mit 0,8–1,0 g Natriumperoxyd ab und erhitzt bis zum Auftreten einer homogenen Schmelze. Nach dem Erkalten wird der Tiegel in einem 100 ml-Becherglas mit 50–60 ml Wasser unter Erwärmen ausgespült. Die ausgefallenen Hydroxyde werden durch ein Weißbandfilter filtriert und 5–6 mal mit kochendem Wasser ausgewaschen. Filtrat und Waschwasser werden verworfen. Der Hydroxydniederschlag wird dann mit 5–10 ml kochender 5%iger Salzsäure vom Filter direkt in einen Meßkolben gelöst (25–50 ml). Die Lösung im Kolben wird mit einigen Tropfen Ammoniak bis zum Auftreten eines Niederschlages versetzt, dieser wird dann durch 2–3 Tr. Salzsäure (D 1,12) gelöst. Das Filter wird mit 0,09 n heißer Salzsäure nachgewaschen, so daß sich im Kolben 20–40 ml Lösung ergeben. Diese Lösung wird nach Abkühlen mit 1–2 ml einer 1%igen Ascorbinsäurelösung versetzt und nach Vermischen mit 0,09 n Salzsäure zur Marke aufgefüllt. Von dieser Lösung werden 5–20 ml in einen 25 ml-Meßkolben übergeführt, mit 0,5 ml 10%iger Weinsäurelösung und 3 ml 0,05%iger Arsenazolösung versetzt und mit 0,09 n Salzsäure zur Marke aufgefüllt. Nach Vermischen wird die Extinktion dieser Lösung in 3 cm-Küvetten mit einem Gelbgrünfilter bestimmt (Durchlässigkeitsmaximum des Filters bei 570 m μ). Der Gehalt an Thorium wird anhand einer Eichkurve ermittelt. Als Kompensationslösung dient eine Lösung von 3 ml der 0,05%igen Arsenazolösung in 25 ml 0,09 n Salzsäure. Nach dieser *Vorschrift* lassen sich 6–170 μ g Thorium neben 2,5 mg Zirkonium, 0,2 mg Titan und 100 mg Seltenen Erden mit einem Fehler von 1–10 μ g bestimmen.

¹ *Ž. anal. Chim.* **13**, 274–279 (1958) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Inst. f. Mineralrohstoffe, Moskau (UdSSR). — ² Vgl. diese Z. **166**, 127, 142 (1959); und die dort angegebene Literatur.

H. WUNDERLICH

Über eine spektralphotometrische Bestimmung von Thorium mit Thorin [2-(2-Hydroxy-3,6-disulfo-1-naphthylazo-)-benzolarsonsäure] nach Abtrennung mit Ionenaustauschern berichten O. A. NIETZEL, B. W. WESSLING und M. A. DESESA¹. Grundlage des Verfahrens ist die Abtrennung der störenden Kationen durch einen Anionen- und einen Kationenaustauscher mit nachfolgender photometrischer Bestimmung des Thoriums mit Thorin bei 547 m μ . — *Arbeitsvorschrift.* Die Probe, die 0,3–1,5 mg Thorium enthalten soll, wird zur Trockne eingedampft und in 25 ml 9 m Salzsäure aufgenommen. Man schickt die Lösung durch einen Anionenaustauscher (Säulenfüllung 15 ml Dowex 1, Chlorid-Form, 50–100 mesh, 4% Divinylbenzol) und eluiert mit 60 ml 9 m Salzsäure. Cer(IV), Chrom(VI), Hafnium, Eisen(III), Uran(IV) und (VI) und Zirkonium bleiben auf der Säule zurück, während die Seltenen Erden, Yttrium und Titan mit Thorium durchlaufen. Die Probe wird dann wieder zur Trockne eingedampft, mit etwa 25 ml 1 m Schwefelsäure aufgenommen und zur Abtrennung von Kobalt, Kupfer, Nickel, Molybdän und Vanadium (IV) auf einen Kationenaustauscher gegeben (15 ml Amberlite IR-120, 20–50 mesh, H-Form). Man wäscht zunächst mit 150 ml 2 m Salzsäure, eluiert das Thorium mit 300 ml 3 m Schwefelsäure und dampft zur Trockne ein. Zur Zerstörung etwa vorhandener organischer Substanzen wird noch einmal mit 10 ml konz. Salpetersäure und 1–2 ml Perchlorsäure abgeraucht. Nun wird der Rückstand in 5 ml 5 m Salzsäure gelöst, mit etwa 20 ml Wasser und 2 ml 10%iger Ascorbinsäure versetzt, kräftig geschüttelt und nach Zugabe von 10 ml Reagens (0,2% ige wäßrige Thorinlösung) mit Wasser auf 100 ml aufgefüllt. Das Beersche Gesetz ist

von 0,2–2 mg Thorium in 100 ml erfüllt. Die mitgeteilten Analysenergebnisse von Thorium in Uranerzen sind befriedigend.

¹ Analyt. Chemistry **30**, 1182–1185 (1958). National Lead Co., Winchester, Mass.
H. SPECKER

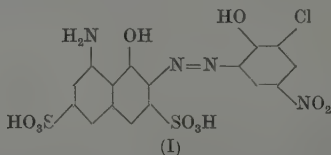
Uran. Nach M. SAKANOUÉ¹ läßt sich Uran einfach bestimmen, indem man die Probenlösung mit Äthylacetat an Papierstreifen (1 × 40 cm) aufsteigend chromatographiert. Das extrahierte, mitgeführte Uran reagiert mit vorher an einer bestimmten Stelle aufgetrocknetem Kaliumhexacyanoferrat(II) (30%ige Lösung) unter Bildung einer schmalen, braunen Zone. Der Papierstreifen wird nach dem Waschen mit fließendem Wasser, wobei sich die Farbe augenscheinlich nicht ändert, in geschmolzenes Paraffin getaucht und mit Standardtests verglichen. Die Reproduzierbarkeit ist gut. Bis 0,02 µg Uran sind mit dieser Methode noch nachweisbar.

¹ Jap. Analyst **7**, 292–296 (1958) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Univ. Okayama (Japan).
E. BANKMANN

Die amperometrische Titration von 4-wertigem Uran mit Ammoniumvanadat empfehlen JU. V. MORAČEVSKIJ und I. A. CERKOVNICKAJA¹. Bei einer angelegten Spannung von –0,1 bis 0,0 V lassen sich bei Verwendung von 0,005 n AmmoniumvanadatLösung noch Gehalte von 2,5 µg Uran/ml in 0,1 n bis 1 n Schwefelsäure, Salzsäure oder Perchlorsäure mit einer Genauigkeit von 1–3% bestimmen. KCl, K₂SO₄ und NH₄Cl stören auch in großen Konzentrationen nicht. Eisen wird nach Reduktion durch o-Phenanthrolin, Blei, Wismut, Chrom und Nickel werden durch ÄDTA maskiert und beeinträchtigen die Uranbestimmung selbst in 25fachem Überschuß nicht wesentlich. Der mittlere Fehler beträgt dann 3–4%.

¹ Ž. anal. Chim. **13**, 337–339 (1958) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Ždanov-
Univ. Leningrad (UdSSR).
H. WUNDERLICH

Gallium. A. M. LUKIN und G. B. ZAVARICHINA¹ haben im Rahmen von Untersuchungen über den Einfluß der Substituenten auf die analytischen Eigenschaften von Monoazofarbstoffen Verbindungen der H-Säure mit diazotiertem o-Aminophenol und mit 11 seiner Derivate mit Cl-, NO₂- und SO₃-Gruppen in bezug auf ihre Brauchbarkeit zur colorimetrischen Galliumbestimmung geprüft. Die Verbindung mit dem diazotierten o-Aminophenol selbst hat keinen analytischen Wert. Von den Derivaten hat sich das 2-Amino-4-nitro-6-chlorphenol als am besten geeignet erwiesen. Für das Kupplungsprodukt seiner Diazoverbindung mit der H-Säure, die 2-Hydroxy-3-chloro-5-nitrobenzol-(1-azo-2')-1'-hydroxy-8'-aminonaphthalin-3',6'-disulfonsäure(I) wird der Name „Gallion“ vorgeschlagen.



Die wäßrige Lösung der Verbindung ist bläulich-himbeerrot gefärbt, mit Galliumion tritt Blaufärbung ein. 0,2 µg Ga in 5 ml Lösung sind noch an der Farbänderung zu erkennen. — *Darstellung des Farbstoffes.* 1,88 g 2-Amino-4-nitro-6-chlorphenol werden in einer Mischung von 1,5 ml konz. Salzsäure und 15 ml Wasser mit einer Lösung von 0,7 g NaNO₂ in 5 ml Wasser diazotiert. Zur diazotierten Lösung werden nach 10 min Stehen 3,9 g H-Säure in 30 ml 10%iger Na₂CO₃-Lösung gegeben. Nach

3 Std wird von der Reaktionsmasse abfiltriert, diese 2mal mit Wasser umgelöst (das 1. Mal in 140 ml, das 2. Mal in 200 ml) und durch Ansäuern ausgefällt. Nach dem Trocknen erhält man 3,5 g Gallion als feinkristallinisches, ziegelrotes Pulver. Es ist in Wasser mit bläulich-himbeerroter, in 1%iger Natronlauge mit violetter und in Äthanol sowie in konz. Salzsäure mit himbeerroter Farbe löslich, in Aceton, Benzol und CCl_4 unlöslich.

¹ Ž. anal. Chim. **13**, 66–71 (1958) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Allunions-Forsch.-Inst. chem. Reagentien, Moskau. E. FÖRSTER

Eine neue Methode zur fluorimetrischen Galliumbestimmung gründen V. A. NAZARENKO und S. JA. VINKOVECKAJA¹ auf die Reaktion mit *Sulfonaphtholazoresorcin* (I) (1,3-Dihydroxybenzol-<4-azo-1>-naphtho-2-sulfonsäure-4) (erhalten aus diazotierter 1-Amino-naphthol-2-sulfonsäure-4 und Resorcin). Unter den in der Arbeitsvorschrift (siehe unten) angegebenen Bedingungen kann noch 0,01 μg Ga an der mit dem Reagens entstandenen orangeroten Fluoreszenz erkannt werden. Beim Nachweis stören nicht 1 μg V; je 2 μg Al, Fe^{II} , Mo, Zn; 8 μg Sb^{III} ; je 10 μg Fe^{III} , Ti, Ca, Mg; je 15 μg Sn^{IV} , As; 100 μg In, 200 μg Ge, 500 μg Ti^{II} , 2000 μg P. Größere Mengen der störenden Elemente, sowie störende Schwermetalle werden durch Zementieren mit Cadmiummetall sowie durch Extraktion des Galliums als Chlorid mit Äther abgetrennt. 5 ppm Gallium können noch quantitativ bestimmt werden. — *Ausführung*. Von *Bauxit* werden 0,2 g mit 4 g $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ aufgeschlossen, die Schmelze wird mit 15 ml Wasser + 5 ml konz. Salzsäure in Lösung gebracht. *Silicate* (0,1–0,3 g) raucht man mit 5–10 ml Flußsäure + 0,5 ml konz. Schwefelsäure ab und schließt den Rückstand mit 4 g $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ auf. *Sulfidische Erze und Hüttenprodukte* (0,1–1,0 g je nach Ga-Gehalt) werden mit 10 ml konz. Salzsäure unter portionenweisem Zusatz von 0,6–3 ml Salpetersäure in der Siedehitze behandelt und anschließend wiederholt mit je 2 ml konz. Salzsäure, zum Schluß unter Zusatz von 85%iger Ameisensäure, zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird in 20 ml 3 n Salzsäure aufgenommen. Von *Aluminium-, Zink- oder Bleimetall* löst man 0,1–0,5 g in Salz- und Salpetersäure, raucht wiederholt mit Salzsäure ab und verfährt weiter wie bei den sulfidischen Materialien. *Steinkohle* (1–2 g) mischt man mit 0,5 g Calceumoxyd und 5 ml 50%iger Calciumnitratlösung, verdampft zur Trockne und erhitzt auf 400–500° C und schließlich auf 800° C bis zum Verglühen der Kohlereste. Man löst dann mit 10 ml konz. Salzsäure, verdampft zur Trockne und nimmt mit 20 ml 3 n Salzsäure auf. — *Bestimmung*. Zu der etwa 3 n salzsauren Lösung der Probe gibt man 0,5–2 g metallisches Cadmium (als Granulat oder Draht) und erwärmt leicht. Die Abscheidung ist vollständig, wenn sich auf einem frisch zugegebenen Cadmiumstückchen kein dunkler Überzug mehr bemerkbar macht. Man filtriert über einen mit 3 n Salzsäure angefeuchteten Wattepfropfen in einen Schütteltrichter, wäscht mit 6 n Salzsäure nach und versetzt mit 0,2 ml einer 20%igen Lösung von Titan(III)-chlorid in 6 n Salzsäure. Nach 1 min fügt man 13 ml 12 n Salzsäure hinzu und schüttelt — je 1 min — 2 mal mit 15 ml und 1 mal mit 10 ml peroxydfreiem Äther aus. Die vereinigten Ätherextrakte werden in einem Schütteltrichter 2 mal mit 3 ml 6 n Salzsäure gewaschen, mit 0,5 ml 10%iger Natriumchloridlösung versetzt und vorsichtig zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird mit 0,5 ml 0,2 n Salzsäure aufgenommen und in einen 25 ml-Meßkolben übergeführt. Bei geringen Galliumgehalten kann auch auf ein geringeres Volumen aufgefüllt werden. Zu 1 ml dieser Lösung gibt man 0,20 ml 0,2 n Salzsäure, 0,20 ml 10%iger Hydroxylaminlösung, 0,20 ml Chloracetatpuffer, 20 ml Äthanol und 0,20 ml einer 0,01%igen Lösung von I in Äthanol. Nach Durchmischen läßt man 1 Std stehen und vergleicht die Fluoreszenz der Lösung bei Anregung mit kurzwelliger Quecksilberstrahlung mit der einer Standardreihe

(0,00—0,40 μg Ga, abgestuft in 0,05 μg Ga). Ein Blindwert muß ebenfalls bestimmt werden. *Chloracetatpuffer* (pH 3): Gleiche Teile 0,5 n Monochloressigsäure und 0,5 n Ammoniummonochloracetatlösung werden gemischt.

¹ *Ž. anal. Chim.* **13**, 327—331 (1958) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Inst. allg. anorg. Chem. Akad. Wiss. Ukr. (UdSSR).

H. WUNDERLICH

Zur Bestimmung kleiner Galliumgehalte in Bauxiten, Silicaten, Sphaleriten Pyriten, Galleniten und anderen Mineralien beschreiben V. S. SALTYSKOVA und E. A. FABRIKOVA¹ ein photometrisches Verfahren, das auf der Extraktion des Chlorgallat-Rhodamin B-Komplex mit Äther-Benzol und Messung der Farbintensität der organischen Lösung beruht. Die Begleitelemente des Galliums stören nicht. 0,0001—0,1% Ga können mit relativen Fehlern von 10—15% erfaßt werden. — *Ausführung.* Silicatproben (0,25 g) schließt man mit 1 g (nicht mehr) Natriumcarbonat auf, scheidet wie üblich die Kieselsäure ab und füllt das Filtrat im 50 ml-Meßkolben mit Salzsäure so auf, daß die Lösung 6 n salzsaurer ist. 2 ml der Lösung werden wie unten angegeben weiter verarbeitet. Sulfidische Mineralien (0,1—1 g) löst man in 10—15 ml kochender konz. Salzsäure unter tropfenweisem Zusatz von Wasserstoffperoxyd, verdampft zur Trockne, löst den Rückstand im 25 ml-Meßkolben in 6 n Salzsäure, füllt damit zur Marke auf und verwendet 2 ml zur Weiterverarbeitung. Von reinen Sphaleriten und Galleniten kocht man 0,1—1 g mit 17—20 ml 6 n Salzsäure und füllt mit dieser Säure im 25 ml-Meßkolben zur Marke. Gleichzeitig werden Standardlösungen von Gallium in 6 n Salzsäure mit 0,2 bis 10 μg Ga-Gehalt mit 6 n Salzsäure auf 2 ml gebracht. Zu jeder dieser Lösungen und zu der zu untersuchenden Lösung gibt man 0,5 ml 20%ige TiCl_3 -Lösung und 0,5 ml Salzsäure (D 1,19), läßt 5 min stehen und mischt dann sorgfältig mit 0,4 ml einer 0,5%igen Lösung von Rhodamin B in 6 n Salzsäure. Bei Gegenwart von mehr als 200 mg Fe/ml sind 1 ml zu prüfender Lösung, 1 ml 20%iger TiCl_3 -Lösung und 1 ml konz. Salzsäure zu verwenden. Die Extraktion des Galliumrhodamin-Komplexes erfolgt durch 1,5—2 min langes Schütteln mit 1,5 ml Benzol und 0,5 ml Äther, worauf nach 5—10 min die Farbmessung in der Benzol-Ätherschicht vorgenommen wird.

¹ *Ž. anal. Chim.* **13**, 63—65 (1958) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Inst. f. Mineralogie, Geochem. Kristallchem. der seltenen Elemente, Akad. Wiss. UdSSR.

E. FÖRSTER

Zur indirekten photometrischen Bestimmung von Cyanidionen haben O. A. OHLWEILER und J. O. MEDITSCH¹ ihr schon früher² beschriebenes Verfahren, das auf der Maskierung der Farbreaktion von Quecksilber(II)-ionen mit p-Dimethylaminobenzylidenrhodanin durch Cyanidionen beruht, in folgender Weise modifiziert: Größere Mengen von Sulfiden (bis 150 $\mu\text{g}/\text{ml}$) werden aus der Probenlösung (5 ml) durch Zusatz von 0,2 ml einer 20%igen Cadmiumnitratlösung gefällt und abfiltriert. Vom Filtrat (mit 3 μg Cyanid/ml) gibt man 3,0 ml in die äußere Kammer eines Conway-Diffusionsgefäßes; die innere Kammer beschickt man mit 3,0 ml einer Quecksilber(II)-lösung (18,7 μg Hg/ml), die etwa 0,005 n an Salpetersäure ist. Nach Zusatz von 1 ml gesättigter Weinsäurelösung zur äußeren Kammer läßt man die freiwerdende Blausäure in die innere Kammer hinüberdiffundieren (bei 27° C 2 Std, bei 38° C 1 Std), überführt 2,0 ml von der „inneren“ Lösung in einen 200 ml-Erlenmeyer, gibt 41 ml Wasser und 5 ml 0,8 n Salpetersäure hinzu und läßt dann unter Umschütteln aus einer Pipette 2,0 ml einer äthanolischen Lösung von p-Dimethylaminobenzylidenrhodanin (0,075 g/500 ml) hinzuffießen. Anschließend läßt man die Lösung 20 min lang im Dunkeln stehen und mißt dann die Extinktion bei 470 m μ . Cyanidgehalte von 1,5—9,0 $\mu\text{g}/3$ ml können auf diese Weise bestimmt werden (Standardabweichung $\pm$ 0,06 μg); kleinere Cyanidgehalte (0,15—1,5 μg

in 3 ml) werden im Differentialverfahren gegen eine Standardlösung gemessen. Größere Temperaturschwankungen ($> 3^{\circ}\text{C}$) sind zu vermeiden.

¹ Analyt. Chemistry **30**, 450–451 (1958). Escola de Engenharia, Porto Alegre, R. G. S. (Brasilien). — ² OHLWEILER, O. A., u. J. O. MEDITSCH: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **11**, 111 (1954); vgl. diese Z. **146**, 114 (1955). H. HARTKAMP

Über die photometrische Bestimmung von Germanium mit Phenylfluoron nach der Extraktion mit Benzylalkohol berichten A. HILLEBRANT und J. HOSTE¹. — *Ausführung.* Man versetzt 25 ml einer Lösung, die $0,3\ \mu\text{g Ge/ml}$ enthält und $0,5\ \text{n}$ an HCl ist, mit 25 ml $0,5\ \text{n}$ Salzsäure und 5 ml Reagenslösung. Nach 5 min wird nacheinander je 3 min mit 10 ml Benzylalkohol und 2 mal mit je 5 ml Benzylalkohol extrahiert. Die organischen Auszüge werden abgetrennt und vereinigt. Nachdem mit Äthanol auf 25 ml verdünnt worden ist, wird die Absorption bei $505\ \text{m}\mu$ gegen einen Blindansatz gemessen. Die Genauigkeit beträgt $\pm 1,7\%$. Die Reagenskonzentration muß genau eingehalten werden². Ti^{4+} und As^{3+} stören im 100fachen Überschuß nicht, während Mo^{6+} , Bi^{3+} , Sb^{3+} , Sn^{2+} und Fe^{3+} stören. Bei Anwesenheit dieser Elemente empfiehlt sich die Abtrennung des Germaniums als Tetrachlorid durch Extraktion oder Destillation. — *Reagenslösung.* $0,030\ \text{g}$ Phenylfluoron wird unter Erwärmen im Dampfbad in einem Gemisch von 85 ml Äthanol und 5 ml Schwefelsäure (1 + 6) gelöst und mit Äthanol auf 100 ml aufgefüllt.

¹ Anal. chim. Acta (Amsterdam) **18**, 569–574 (1958). Univ. Gent (Belgien). — ² Vgl. dazu P. STIPANITS u. F. HECHT: diese Z. **152**, 185 (1956). H. ZIMMER

Ein Verfahren zum Nachweis und zur Trennung von Titan und Chrom mit Hilfe eines Tüpfeltestes auf Filtrierpapier beschreiben V. M. BHUCHAR und M. R. VERMA¹. Titan wird als Benzoat isoliert und mit Chromotropsäure nachgewiesen, während Chrom als Thioglykolsäurekomplex identifiziert wird. — *Ausführung.* In den Mittelpunkt eines Filter (Whatman Nr. 1), das mit 1% iger ÄDTA-Lösung von Metallspuren freigewaschen und danach mit Wasser gespült worden ist, trägt man einige Tropfen der zu prüfenden Lösung auf. Nach dem Trocknen unter der Infrarotlampe tüpfelt man einige Tropfen Thioglykolsäure auf und erwärmt 10 min schwach mit der IR-Lampe, dabei tritt bei Anwesenheit von mindestens $5\ \mu\text{g}$ Chrom eine grüne Färbung auf. Jetzt trägt man 2–3 Tr. 5% iger Ammoniumbenzoatlösung sowie Ammoniak auf, behandelt in einer Spezialapparatur (deren Einzelheiten später veröffentlicht werden) das Filter mit Wasserdampf und anschließend mit Ammoniak in Gegenwart von Thioglykolsäure, wobei der Chrom-Thioglykolsäurekomplex auf dem Filtrierpapier nach außen wandert. Das Filter trocknet man und behandelt mit verd. Ammoniaklösung, bis das Zentrum frei vom Chromkomplex ist. Nach dem Trocknen bringt man das gefällte Titanbenzoat mit einigen Tropfen Salzsäure in Lösung (um es auf einem Ring um den Mittelpunkt zu konzentrieren), neutralisiert den Salzsäureüberschuß mit verd. Ammoniaklösung (Tropfen an einem Glasstab) und setzt einige Tropfen $0,1\%$ ige Chromotropsäurelösung sowie einige Tropfen Wasser zu. Bei Anwesenheit von Titan tritt um den Mittelpunkt des Filters ein braunroter Ring auf. Der Chrom-Thioglykolsäurekomplex liegt als grüner Ring weiter außen. Nach dieser Arbeitsweise können $5\ \mu\text{g}$ Chrom neben $100\ \mu\text{g}$ Titan und $5\ \mu\text{g}$ Titan neben $1000\ \mu\text{g}$ Chrom nachgewiesen werden.

¹ Mikrochim. Acta (Wien) **1958**, 342–346. Nat. Phys. Lab. New Delhi (Indien). H. ZIMMER

Zur indirekten Bestimmung von Phosphorspuren extrahieren C. H. LUECK und D. F. BOLTZ¹ zunächst die gelbe Molybdänphosphorsäure mit einem Gemisch von Isobutanol-Äther (1 + 5). Durch Behandeln mit einer basischen Pufferlösung wird dann die Heteropolysäure hydrolysiert; dabei geht das Molybdat in die wäßrige

Phase zurück, dessen Extinktion bei 230 m μ ($\epsilon \sim 57400 \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) gemessen wird. Das Beersche Gesetz ist zwischen 0,05 und 0,6 ppm erfüllt. Von Fremdionen zeigen jeweils 500 ppm Acetat, Ag, Al, Br, Ca, Cl, ClO₄, Co, Cr^{III}, Cr₂O₇, Cu^{II}, F, Fe^{III}, Mn^{II}, MnO₄⁻, Ni, Oxalat, Pb, SO₄, Vanadat und Zn keinen Einfluß. Bis 200 ppm NO₃ und 20 ppm Wolframat sind zulässig. Arsenat, Arsenit, Germanat, Nitrit und Silicat stören erheblich. Dieses Verfahren ist weit empfindlicher als beispielsweise die Heteropolyblaumethode² ($\epsilon \sim 26800$ bei 830 m μ) und sehr genau. Die Untersuchung von 7 Proben mit je 0,2 ppm P ergab eine Standardabweichung von 1,4%. — *Ausführung.* Man versetzt eine entsprechende Probenmenge (bis 0,065 mg P als Orthophosphat) mit 5 ml 72%iger Perchlorsäure, verdünnt auf etwa 45 ml und fügt 5 ml 10%iger Molybdatlösung (Na₂MoO₄ · 2H₂O) zu. Die Acidität ist etwa 1,2 normal; sie soll zwischen 0,9 und 1,6 n liegen. Es wird mit 40 ml Lösungsmittelgemisch 30–60 sec geschüttelt und die wäßrige Phase verworfen. Man wäscht 2mal sorgfältig mit je 25 ml Perchlorsäure (1:10), um das überschüssige Molybdat restlos zu entfernen. Nun schüttelt man nacheinander je 15–30 sec mit 30 ml und 15 ml Pufferlösung (53,5 g NH₄Cl und 70 ml konz. Ammoniak im Liter). Die Pufferphasen werden quantitativ in einen 100 ml-Meßkolben übergeführt und mit Wasser aufgefüllt. Gemessen wird in 1 cm-Quarzküvetten (Beckman DU oder Warren Spectracord) gegen eine genau gleichbehandelte Vergleichslösung.

¹ Analyt. Chemistry **30**, 183–185 (1958). Univ. Detroit, Mich. (USA). —

² BOLZ, D. F., u. M. G. MELLON: Analyt. Chemistry **19**, 873 (1947).

E. BANKMANN

Über die gravimetrische Molybdän- und Wolframbestimmung mit 4-Amino-4-chlorodiphenyl als Fällungsreagens berichten SHU-CHUAN LIANG und SHUN-JUNG WANG¹. Wolfram(VI) und Molybdän(VI) bilden schwerlösliche Komplexsalze, die 2 Mol des Reagenses auf 1 W bzw. 1 Mo enthalten. Wolfram(VI) wird bei pH-Werten von 1,5–3,1 bei Zimmertemperatur gefällt. Nach der Fällung wird bis fast zum Sieden erwärmt und 2 Std auf dem Wasserbad gehalten. Die Reagenskonzentration soll nach der Fällung 0,15% betragen. Der Niederschlag kann nicht bis zur Gewichtskonstanz getrocknet werden, sondern muß bei 625°–850° C geglüht werden, um eine auswägbare Form zu erhalten. Es lassen sich 4–75 mg Wolfram(VI) mit einem Fehler von $\pm 0,5\%$ bestimmen. Je 2 g Ammoniumchlorid und Ammoniumacetat sowie 2,5 g Natriumnitrat stören nicht, während 1,0 g NaCl und 2,5 g KCl geringe Fehler durch Adsorption erzeugen. Molybdän(VI) fällt im pH-Bereich von 1,8–2,8. Der Komplex ist löslicher als der Wo-Komplex. Die mittleren Fehler betragen weniger als 1%, so daß das Reagens auch für die Molybdänbestimmung herangezogen werden kann.

¹ Acta chim. sinica **24**, 117–121 (1958) [Chinesisch]. (Nach engl. Zus.fass. refer.) Acad. Sinica, Peking (China).

H. ZIMMER

Wolfram. K. B. JACIMIRSKIJ und V. I. RIGIN¹ gründen eine Bestimmungsmethode kleiner Wolframkonzentrationen (in der Größenordnung 10⁻⁸ bis 10⁻⁷ Mol/l) auf die katalytische Wirkung des Wolframs auf die Wasserstoffperoxyd-Jodidreaktion: $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{J}^- + 2\text{H}^+ = \text{J}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Trägt man die Konzentration des freiwerdenden Jod in Abhängigkeit von der Zeit in ein Koordinatensystem ein, so ergibt sich eine Gerade, deren Neigungswinkel α gegen die Zeitachse ein Maß für die Reaktionsgeschwindigkeit ist. Der Tangens dieses Winkels ($\text{tg } \alpha$) ist linear abhängig von der Wolframkonzentration. Außerdem besteht auch lineare Abhängigkeit zwischen $\text{tg } \alpha$ und den Konzentrationen an KJ, H₂O₂ und HCl in der Lösung. Von Fremdionen beeinflussen Ca²⁺, Mg²⁺, Al³⁺, Zn²⁺, Ni²⁺, Co²⁺, Mn²⁺, Na⁺

die Reaktionsgeschwindigkeit selbst in 10^6 fachem Überschuß gegenüber dem Wolfram nicht. Fe^{3+} und Cu^{2+} beschleunigen, Pb^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , H_2PO_4^- verzögern die Reaktion. AsO_4^{3-} , SiO_3^{2+} , F^- , Citrat, Tartrat, Oxalat binden das Wolfram komplex und bringen dadurch die Reaktion zum Stillstand. Die Genauigkeit der Wolframbestimmung in Abwesenheit der Fremdionen beträgt etwa $\pm 6\%$. Die Verff. bestimmen nach diesem Verfahren die Löslichkeit der Wolframsäure in n Salzsäure zu $(1,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$ Mol/l, die Löslichkeit von Quecksilber(I)-wolframat zu $(2,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$ Mol/l bei 25°C . — *Ausführung der Wolframbestimmung*. Im 50 ml-Kolben werden Lösungen bereitet, die KJ, H_2O_2 , HCl und Na_2WO_4 in den Konzentrationen $5,00 \cdot 10^{-4}$, $1,00 \cdot 10^{-3}$, 0,100 bzw. $5 \cdot 10^{-8}$ bis $5 \cdot 10^{-7}$ Mol/l enthalten. Man füllt die Lösungen in die Küvette eines Photocolorimeters und mißt in passenden Zeitabschnitten die optische Dichte mit dem Farbfilter KS 14. Die Temperatur wird auf $24-25^\circ \text{C}$ eingestellt. Die Auswertung geschieht an Hand von Eichkurven.

¹ Ž. anal. Chim. **13**, 112—115 (1958) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Chem.-technol. Inst. Ivanov (UdSSR). E. FÖRSTER

Fluor. Über die Reaktion von Fluorid mit Eisen(III)-brenzcatechinkomplexen berichten SHU-CHUAN LIANG und YUNG-CHAO CHEN¹. Fluoridionen entfärben Eisen(III)-brenzcatechinkomplexe, so daß durch die Absorptionsabnahme der Fluoridgehalt gegeben ist. Je nach dem pH -Wert der Lösung entstehen verschieden gefärbte Komplexe mit unterschiedlichen Molverhältnissen ($\text{Fe}^{3+}:\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ von 1:3—2:1). Neben den bisher bekannten Komplexen im pH -Bereich 3,5—5,1 (grün), 8,2—8,7 (violett) und 9—10,2 (rot), bestehen 2 weitere Komplexe bei pH 2 (grünlichgelb) und 5,86 (blau). Die Komplexe von pH 4,2—10 sind sehr stabil, so daß sie durch Fluorid nicht entfärbt werden. Bei Lösungen vom pH 2—4 ist die Entfärbung stark von der Zeit abhängig. — Da sich andere Eisenkomplexe wesentlich besser zur Fluoridbestimmung eignen, ist die Reaktion mit Brenzcatechin nicht zu empfehlen.

¹ Acta chim. sinica **24**, 79—86 (1958) [Chinesisch]. (Nach engl. Zus.fass. refer.) Acad. Sinica und Sun Yat-Sen Univ. (China). H. ZIMMER

Eine Tüpfelmethode zum qualitativen Nachweis und zur halbquantitativen Bestimmung des Fluorions beschreiben V. P. GLADYŠEV und G. A. TOLSTIKOV¹. Das Verfahren beruht auf der Verfärbung von Berlinerblau durch Fluorion. — *Ausführung. Qualitativer Nachweis*. Wenn die zu untersuchende Lösung mehr als 1 mg F/ml enthält, bringt man auf das Filtrierpapier 1 Tr. 0,1 m Kaliumhexacyanoferrat(II)-Lösung, läßt den Tropfen ausfließen und gibt einen Tropfen der zu untersuchenden Lösung hinzu. In das Zentrum des Fleckes bringt man einen Tropfen 0,1 m FeCl_3 -Lösung. Sofort bildet sich bei Gegenwart von Fluor ein blauer Flecken von Berlinerblau, der in Abhängigkeit von der Fluorkonzentration von einem rötlichen oder fliederfarbenen Rande umsäumt wird. Nach diesem Verfahren lassen sich $2-3 \mu\text{g F}$ in einem Tropfen (0,005 ml) ermitteln. Enthält die Probe weniger als 0,4 mg F/ml, so ist die Ausführung eines Blindversuchs notwendig. Man bringt auf Filtrierpapier in einiger Entfernung voneinander 2 Tr. einer 0,005 m FeCl_3 -Lösung auf. Die durch Kaliumhexacyanoferrat(II)-Lösung erzeugten grünblauen Flecken ändern ihre Farbe bei Gegenwart von Fluor in Violett oder Fliederfarben. Auf diese Art ist noch $0,01 \mu\text{g F}$ bei einer Grenzverdünnung 1:100000 nachweisbar. — Störende Anionen (Phosphat, Borat, Silicat, Tartrat oder Oxalat) werden mit Silbernitrat auf einem Uhrglas oder in einer Vertiefung der Tüpfelplatte niedergeschlagen, wobei ein Silberüberschuß durch einige Kriställchen NaCl entfernt wird. Man filtriert mit Hilfe einer Capillare durch ein Papierfilter und prüft auf

Fluor wie beschrieben. Auch große Mengen von Sulfat, Nitrat, Nitrit, Chlorid oder Bromid stören nicht. — *Halbquantitative Bestimmung.* Man bringt auf das Filterpapier einzeln mehrere Tropfen von Kaliumhexacyanoferrat(II)-Lösung auf und setzt auf jeden Tropfen 1 Tr. der Eisen(III)-chloridlösung, wobei sich bläulich-fliederfarbene Färbungen ausbilden. Auf einen von diesen Flecken gibt man 1 Tr. der Probelösung, auf die anderen Standardfluoridlösungen von steigendem Fluorgehalt. Weiter werden auf dem Papier 2 Flecken von Berlinerblau erzeugt und aus 2 Capillaren auf den einen die untersuchte Lösung (mit 0,4–9,0 mg F/ml), auf den anderen die ihr nach der Konzentration nächste Standardlösung gebracht. Die Konzentration der untersuchten Lösung wird durch Vergleich der Flecken im durchscheinenden Licht ohne vorherige Trocknung ermittelt. In 15 Versuchen ergaben sich maximale Abweichungen vom Sollwert von $-4,8$ bis $+15\%$.

¹ Ž. anal. Chim. **12**, 567–568 (1957) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Kasachische Staatsuniv. Alma-Ata (UdSSR). E. FÖRSTER

Eisen. Zur *colorimetrischen Bestimmung von Eisen und Tropolon* eignen sich nach Y. OKA und S. MATSUO¹ die grüne und die braunrote Komplexverbindung, die sich aus Eisen(III)-salzen und Tropolon bilden. Beide Verbindungen gehorchen dem Beerschen Gesetz; es können damit bis zu $3,9 \mu\text{g Fe/ml}$ und $5,3 \cdot 10^{-5} \text{ Mol Tropolon/Liter}$ ermittelt werden. Die grüne Komplexverbindung, deren Absorptionsmaxima bei 435 und $582 \text{ m}\mu$ liegen, entsteht bei Überschuß an Eisen, sie ist bei einer H^+ -Ionenkonzentration zwischen 0,05 und 1 n beständig. Die braunrote, mit den Absorptionsmaxima 425, 550 und $595 \text{ m}\mu$, von denen besonders das erste sehr scharf ist, bildet sich bei Überschuß an Tropolon. In der grünen Verbindung, deren Beständigkeitskonstante zu 10^{11} gefunden wurde, beträgt das Molverhältnis Fe:Tropolin = 1:1, in der braunen 1:3.

¹ Jap. Analyst **7**, 215–219 (1958) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Univ. Tôhoku (Japan). G. DENK

Die Trennung des dreiwertigen Eisens von einer Reihe anderer Metalle gründet R. N. GOLOVATIJ¹ auf die Unterschiede in der Beständigkeit der ÄDTA-Komplexe der Metalle in Abhängigkeit vom pH-Wert und auf die darauf beruhenden Verschiedenheiten in der Haftfestigkeit auf einem Kationenaustauscher. — *Trennung des Eisens von Aluminium, Magnesium, Barium, Mangan, Kupfer und Nickel.* Man versetzt die 0,01 n salzsaure Lösung mit 4–5 Tr. 10% iger Kaliumrhodanidlösung und dann mit 0,1 n ÄDTA-Lösung bis zum Verschwinden der Rotfärbung. Diese Lösung läßt man durch eine mit 10 g Wofatit in der H-Form gefüllte Säule (1,2 cm $\varnothing$) mit der Geschwindigkeit 3–4 ml/min fließen. Die adsorbierten Verbindungen werden anschließend mit 3 n Salzsäure eluiert. Im Filtrat werden Mg, Al, Mn, Zn als Phosphate, Ba als Sulfat, Ni mit Dimethylglyoxim, Cu jodometrisch bestimmt. Fe geht praktisch nicht in das Filtrat. Das Verfahren gibt für binäre Gemische (10 bzw. 50 mg Fe + 25 mg von dem zweiten Metall) sehr befriedigende Resultate. — *Die Eisen-Kobalttrennung* kann ebenso durchgeführt werden, wenn der pH-Wert der Lösung ≤ 2 ist. 1,20 mg Co werden neben der 100fachen Menge Fe auf 0,02 mg genau erfaßt. — *Zur Trennung von Eisen und Chrom von Titan* wird die salzsaure Lösung mit einer zur Bildung des Eisen- und Chromkomplexes ausreichenden Menge ÄDTA versetzt (ein Überschuß stört nicht). Dann wird auf $40\text{--}60^\circ\text{C}$ erwärmt, und nach Erkalten der Lösung wird wie oben weiter verfahren. Titan wird mit 2 n Schwefelsäure eluiert, die 1% Oxalsäure enthält. Die mitgeteilten Analysenwerte für Titan (0,5–2,5 mg neben je 5,0 mg Fe und Cr) zeigen Fehler von weniger als 1% .

¹ Ukrain. chim. Ž. **24**, 379–383 (1958) [Russisch].

H. WUNDERLICH

Über die analytische Ausnutzung des Redox-Verhaltens von Kobaltchelaten berichtet K. L. CHENG¹. Durch Oxydation der Verbindungen von Kobalt(II) und Eisen(III) mit Äthylendiamintetraessigsäure (ÄDTA) sowie der entsprechenden Verbindungen der Nitrilotriessigsäure (NTA) mit Wasserstoffperoxyd, entstehen in alkalischem Medium stark gefärbte Komplexe, die verschiedene analytische Verwendung finden können. Kobalt(II)-NTA wird durch Natriumperborat zu einem blauvioletten Kobalt(III)-komplex oxydiert, während Eisen(III)-NTA unverändert bleibt. Der Kobalt(III)-komplex von NTA wird durch die üblichen Reduktionsmittel nicht reduziert. Nur Eisen(II)-NTA reduziert den Kobaltkomplex. Die Oxydation von Kobalt(II)-NTA kann zur Bestimmung von Kobalt, Na-Perborat und Wasserstoffperoxyd herangezogen werden. — *Ausführung. Kobalt.* Die zu untersuchende Lösung mit 0,1–1 mMol Kobalt wird mit 2 ml 0,5 m NTA-Lösung versetzt und der p_H -Wert mit Na-Carbonat oder Na-Hydrogencarbonat auf 7,5 bis 9,0 eingestellt. Es werden etwa 0,1 g Na-Perborat zugesetzt und nach mindestens 10 min wird auf 50 ml aufgefüllt. Die Absorption wird bei 580 $m\mu$ gemessen. Will man im sauren Medium photometrieren, so setzt man vor dem Verdünnen 4 ml 8 m Phosphorsäure oder 2 ml 9 m Schwefelsäure zu und bestimmt die Absorption bei 560 $m\mu$. Der Kobaltgehalt wird jeweils einer unter gleichen Bedingungen aufgestellten Eichkurve entnommen. Kobalt kann auch durch eine photometrische Titration bestimmt werden, indem nach Zugabe von NTA und Einstellung des p_H -Wertes wie beschrieben, mit einer 0,04 m Lösung von Wasserstoffperoxyd unter Messung der Absorption bei 580 $m\mu$ titriert wird. Die Bestimmung von Kobalt ist sehr selektiv und wird durch die meisten Metalle nicht gestört. Das Lambert-Beersche Gesetz ist in dem untersuchten Bereich erfüllt. — *Wasserstoffperoxyd und Na-Perborat.* Die zu untersuchenden Lösungen werden mit 2 ml 0,1 m Kobalt(II)-nitratlösung versetzt. Nach dem Zusatz von 2 ml 0,5 m NTA-Lösung und 2 ml 10%iger Na-hydrogencarbonatlösung wird auf 50 ml aufgefüllt und frühestens nach 5 min die Absorption bei 580 $m\mu$ gemessen. Das Beersche Gesetz ist im Bereich 0,32–1,28 mg H_2O_2 /ml und 1–14 mg Na-Perborat/25 ml erfüllt. — Das Original enthält weitere Hinweise auf die Bestimmung von NTA und Weinsäure, (die zu einem späteren Zeitpunkt ausführlicher beschrieben werden sollen), sowie weitere reaktionschemische Einzelheiten.

¹ Analyt. Chemistry **30**, 1035–1039 (1958). Westinghouse Electric Corp. East Pittsburgh, Pa. (USA). H. ZIMMER

Zur spektralphotometrischen Bestimmung von Nickel empfehlen D. A. SMOOG M.-G. LAI und A. FURST¹ Chinoxalin-2,3-dithiol als Reagens. Dieses neue Reagens gestattet die Bestimmung von 0,03–0,3 ppm Nickel. Es liefert mit Nickel in ammoniakalischer Lösung eine rosa Färbung, die nach 15 min konstant ist und dem Lambert-Beerschen Gesetz folgt. — *Ausführung.* 1–10 ml der zu prüfenden, neutralen Lösung mit 2–25 μ g Nickel werden mit $10 \pm 0,5$ ml konz. Ammoniak und 3,0 ml einer 0,02 m Lösung von Chinoxalin-2,3-dithiol in konz. Ammoniak versetzt. Es wird mit Wasser auf 25 ml aufgefüllt und nach 30 min die Absorption bei 520 $m\mu$ gegen einen Blindansatz gemessen. Der Ni-Gehalt wird einer in entsprechender Weise aufgestellter Eichkurve entnommen. Die Reagens- und die Ammoniakkonzentration müssen genau eingehalten werden. (Die Haltbarkeit der Reagenslösung beträgt etwa 3 Tage.) Die Genauigkeit der Bestimmung ist besser als $\pm 1\%$. Das Verfahren wird durch Ag^I , Cu^{II} , Co^{II} und Mn^{II} gestört, während ein großer Teil von Metallen im 25fachen Überschuß nicht stört. Untersuchungen über Maskierung störender Ionen sowie über die Möglichkeit der Extraktion des Komplexes mit organischen Lösungsmitteln aus saurer Lösung sind angekündigt.

¹ Analyt. Chemistry **30**, 356–368 (1958). Univ. Stanford, Calif. (USA). H. ZIMMER

III. Analyse organischer Stoffe

2. Qualitative und quantitative Analyse

Eine quantitative Gruppentyp-Analyse für bestimmte, oxydierte organische Verbindungen durch Ultrarotabsorption haben E. L. SAIER und R. H. HUGHES¹ ausgearbeitet. Das Verfahren kann zur Untersuchung von Mischungen einfacher, gesättigter aliphatischer Alkohole, Säuren, Aldehyde, Ketone, Ester und Äther dienen. Es ist noch nicht für Glykole, zweibasische Säuren, Hydroxysäuren oder andere oxydierte Substanzen mit mehr als einer charakteristischen Gruppe im Molekül erprobt worden. Die Absorptionsmessungen werden bei 6 verschiedenen Wellenlängen ausgeführt, die so gewählt werden, daß jede eine charakteristische Gruppenabsorption erfaßt. Die O—H-Absorption von nicht hydrogeengebundenen Alkoholen wird bei $2,76\ \mu$ gemessen. Die C—H-Dehnung der Aldehydgruppe wird bei $3,68\ \mu$ erfaßt. Die Absorption der O—H-Gruppe bei $2,82\ \mu$ dient zur Bestimmung der Säuren. Die Carbonylabsorption bei $5,8\ \mu$ wird für die Bestimmung der Ketone verwendet. Die $7,7$ – $8,8\ \mu$ CO-Bande ist typisch für Ester, und die CO-Bande bei $8,5$ – $9,4\ \mu$ erfaßt die Äther. Die Einmeßkurven und typischen Meßwerte sind mit reinsten Substanzen im Perkin-Elmer, IR-Spektrophotometer, Modell 21, aufgenommen und in Tabellen in der Originalarbeit wiedergegeben. Mit Hilfe von Proben mit bekannten Mischungsverhältnissen wird ein Analysenschema entwickelt und mit Hilfe der Integrationsmethode werden die Untersuchungen unbekannter Gemische der beschriebenen Gruppen durchgeführt. Der Fehler hält sich in erträglichen Grenzen (4 – 23%), so daß die Methode für Betriebszwecke gut brauchbar ist.

¹ Analyt. Chemistry **30**, 513–517 (1958). Gulf Res. and Develop. Co., Pittsburgh, Pa. (USA).
H. POHL

Über den Nachweis und die quantitative Bestimmung von tertiären Butylgruppen in Kohlenwasserstoffen mittels Raman- und IR-Spektroskopie berichten W. BOOG und E. D. KUNST¹. Alle Kohlenwasserstoffe mit tertiären Butylgruppen haben bei ungefähr $1250\ \text{cm}^{-1}$ eine Absorptionsbande, ferner Raman-Linien in der Nähe von $1250\ \text{cm}^{-1}$, $925\ \text{cm}^{-1}$ und $745\ \text{cm}^{-1}$. Nur beim 2,2-Dimethylbutan ist die letzte Linie nach $714\ \text{cm}^{-1}$ verschoben. Für den eindeutigen Nachweis der tertiären Butylgruppe ist es notwendig, alle 3 Raman-Linien und die IR-Bande bei $1250\ \text{cm}^{-1}$ heranzuziehen, da auch andere Kohlenwasserstoffe in diesen Gebieten absorbieren. Aber nur Verbindungen mit tertiären Butylgruppen zeigen die oben angegebenen 3 Raman-Linien und die IR-Absorption bei $1250\ \text{cm}^{-1}$. Für die quantitative raman spektroskopische Bestimmung wird in einer Eichkurve die Summe der Intensitäten der 3 Raman-Linien gegen den Prozentgehalt an tertiären Butylgruppen aufgetragen. Die Eichkurve verläuft linear. Nur das 2,2,4,4-Tetramethylpentan ergibt eine sehr starke Abweichung. Die Verf. erklären diese Abweichung aus der Wechselwirkung von 2 tertiären Butylgruppen in einem Molekül. Die Intensitäten der Raman-Linien wurden gegen die Tetrachlorkohlenstofflinie bei $459\ \text{cm}^{-1}$ bestimmt, die getrennt unter denselben Bedingungen registriert wurde. Die Abweichungen betragen bei Reinsubstanzen maximal 10% .

¹ Spectrochim. Acta **11**, 568–572 (1957). Koninkl. Shell-Lab., Amsterdam (Holland).
H. SPECKER

Olefine. E. H. UNGER¹ überprüft kritisch 3 ASTM-Methoden der Olefinbestimmung mittels der Bromzahl. An 45 verschiedenen Olefinen werden die Beziehungen zwischen der Struktur und der Brombindung, die Stellungen der Doppelbindungen und der Seitenketten studiert. Es ergibt sich, daß eine abgeänderte elektrometrische Titrationsmethode den theoretischen Werten am

nächsten kommt. Zur Durchführung dient ein Beckman-Aquameter Modell KF 3, d. h. eine Verbindung elektrometrischer Titration mit der Methode nach KARL FISCHER. Eine ergänzende Glasapparatur zum Aquameter wird beschrieben und durch Zeichnung veranschaulicht. Die empfohlene Methode unterscheidet sich von der elektrometrischen ASTM-Methode nur wenig. Das verwendete Lösungsmittel hat die gleiche Zusammensetzung, nur verzichtet man auf den Katalysator Quecksilberchlorid, so daß 1 l Lösungsmittel jetzt aus 712 ml Eisessig, 134 ml Tetrachlorkohlenstoff, 134 ml Methanol und 18 ml Schwefelsäure (1 + 5) bereitet wird. Titriert wird mit 0,25 n Bromid-Bromatlösung. — Die einzelnen Methoden sind nur insoweit erläutert, als es sich um die Ausführung der für das Arbeiten wichtigen Einzelheiten handelt, während die eigentlichen Arbeitsvorschriften nur durch Nummern der Amer. Soc. Testing Materials angegeben sind.

¹ Analyt. Chemistry **30**, 375—380 (1958). Socony Mobil Oil Co., Inc., Paulsboro, N. J. (USA).
B. ROSSMANN

Die acidimetrische Bestimmung des Acetylenwasserstoffs in organischer Lösung beschreiben M. MIOQUE und J. A. GAUTIER¹. Es werden eine Anzahl *Acetylen-derivate* (Alkohole, Ester, Ätheroxyde, Halogenide, aliphatische Amine, heterocyclische Basen und deren Salze) mit guten Ergebnissen untersucht. — *Ausführung.* 5 ml einer 1 n Silbernitratlösung in Pyridin werden mit 10 Tr. 1%iger Thymolphthaleinlösung in abs. Alkohol versetzt und mit 0,1 n Natronlauge in Methanol tropfenweise bis zur Blaufärbung neutralisiert. Dann wird die zu untersuchende acetylenhaltige Lösung zugefügt, wodurch Salpetersäure in Freiheit gesetzt wird und die Blaufärbung verschwindet. Die Salpetersäure wird mit Lauge bis zum erneuten Auftreten einer Blaufärbung titriert. Eine während der Titration auftretende Gelbfärbung ändert nur den Farbton, beeinflusst das Ergebnis aber nicht. Eine potentiometrische Messung, die am Äquivalenzpunkt einen scharfen Knick zeigt, kann zusätzlich zur Verfolgung der Reaktion herangezogen werden.

¹ Bull. Soc. chim. France **1958**, 467—469. Fac. Pharm., Paris (Frankreich).

URSULA BAUMANN

Zur Trennung und Analyse eines Gemisches von Chlorierungsprodukten des Methans verwenden D. A. VJACHIREV und L. E. REŠETNIKOVA¹ die chromatographische Trennung der Gemische in einer Säule, die mit Silicagel oder mit Kieselgur (Diatomit) mit Vaseline gefüllt ist. Die Auswertung geschieht an Hand von aufzustellenden Eichkurven und liefert Analysenergebnisse mit einem mittleren Fehler von 1,6—4,2%.

¹ Ž. prikl. Chim. **31**, 802—805 (1958) [Russisch].

H. WUNDERLICH

Zur Bestimmung von Phosphor- und Schwefelsäureestern oder Halogeniden erhitzt man nach Untersuchungen von W. H. BALDWIN und C. E. HIGGINS¹ die Probe mit *Äthanolamin*, behandelt die entstandenen Salze mit Kationenaustauschern in der H-Form und titriert im Eluat die freigesetzte Säuremenge mit eingestellter Lauge. Es können so bestimmt werden: *Triäthylphosphat*, *Tri(2-äthyl-hexyl)-phosphat*, *Dibutyl-butylphosphonat* und *Tributylphosphat* nach Reaktion „B 1“; *Methyl-, Propyl- und Butyl-p-toluolsulfonat*, sowie *Tetramethylen dibromid* nach Reaktion „B 2“; *Äthylchloracetat*, *Benzylchlorid*, *Butylbromid* und *Tetramethylen dibromid* nach Reaktion „B 3“. *Äthyl-p-nitrobenzozat*, *Methylstearat* (in der Austauschersäure gefällte Stearinsäure muß mit heißem 95%igem Alkohol ausgewaschen werden) und *Äthyl-p-anisat* sind als Carboylester leichter verseifbar. Sie werden deshalb vor dem Austausch nach Reaktion „A“ (siehe unten) behandelt. Nach Reaktion B würden Amide entstehen, die in der hier verwendeten Kolonne nicht ausgetauscht werden. *Butylbromid* und *Tetramethylen dibromid* können auch nach

Reaktion „C“ und das *Tetramethyldibromid* kann auch nach Reaktion „D“ bestimmt werden. — *Ausführungen der Reaktionen.* „A“. Man löst 0,12 g Natrium in 100 ml Propanol, versetzt 30 mg der Probe mit 5 ml der Propionatlösung und erhitzt 1 Std lang am Rückflußkühler. — „B“. 100 mg der Probe werden mit 250 mg Äthanolamin am Rückfluß erhitzt: für „B 1“: 2 Std lang; für „B 2“: 1 Std; für „B 3“: 1 Std im siedenden Wasserbad. — „C“. 100 mg der Probe werden mit 5 ml 1 m Kaliumhydroxydlösung in Propanol 1 Std im siedenden Wasserbad erhitzt. — „D“. 100 mg Probe werden 1 Std mit 5 ml 1 m Kalilauge in Methanol am Rückfluß erhitzt. — Die einzelnen Reaktionsmischungen werden nach dem Abkühlen mit 25 ml 50- oder 70%igem Alkohol in 5 Portionen auf die Austauschersäule gebracht, die Säule mit 100 ml des gleichen Alkohols eluiert und das Eluat mit 0,05 oder 0,1 n Natronlauge titriert. — Als Austauscher haben die Verff. Dowex-50 (50–100 mesh, Vernetzungsgrad 8%) verwendet.

¹ Analyst. Chemistry **30**, 446–447 (1958). Nat. Lab., Oak Ridge, Tenn. (USA).

KLAUS BRODERSEN

Die Papierchromatographie aliphatischer Amine haben M. VEČEŘA und H. GASPARI¹ einer kritischen Untersuchung unterzogen mit dem Ergebnis, daß die bisherigen Methoden zur *Trennung der Salze der Amine* mit neutralen oder sauren Entwicklungssystemen ungeeignet sind und in manchen Fällen fehlerhafte Ergebnisse liefern. Störend wirken unter anderem in neutralen Systemen die Hydrolyse der Salze, in sauren Systemen Anioneneinflüsse. Die Nachteile werden durch *Imprägnieren der Papiere mit 5%iger wäßriger Kaliumchloridlösung und Verwendung des neutralen Lösungsmittelsystems n-Butanol-gesätt. KCl-Lösung* beseitigt (man schüttelt n-Butanol mit der gesätt. wäßrigen KCl-Lösung und verwendet die obere Phase). Es werden eine sehr vollkommene Trennung der ersten 4 Homologen der Amine, eine verbesserte Trennung mancher (nicht aller) primärer, sekundärer und tertiärer Amine und eine vollkommene Beseitigung des Anioneneinflusses erzielt. Die *R_f*-Werte und die Gestalt der Flecken hängen nicht von der Menge der chromatographierten Salze und auch nicht von der Gegenwart anderer Amine mit verschiedenen Anionen ab. Bei absteigender Chromatographie auf Whatman-Papier Nr. 4 bei $20 \pm 1^\circ \text{C}$ ergeben sich folgende *R_f*-Werte: *Methylamin* 0,14; *Äthylamin* 0,32; *n-Propylamin* 0,52; *n-Butylamin* 0,69; *Dimethylamin* 0,18; *Diäthylamin* 0,54; *Dipropylamin* 0,82; *Dibutylamin* 0,89; *Trimethylamin* 0,17; *Triäthylamin* 0,56; *Tributylamin* 0,95. Man weist die primären Amine durch Besprühen mit 0,2%iger alkoholischer Ninhydrinlösung und Erhitzen auf 100°C nach; die sekundären Amine werden mit Natriumnitroprussiat, Acetaldehyd und Natriumcarbonat², die tertiären Amine mit unverdünntem Dragendorff-Reagens³ sichtbar gemacht.

Chromatographie der 3,5-Dinitrobenzamide. Die primären und sekundären Amine können in Form ihrer mit 3,5-Dinitrobenzoylchlorid erhaltenen 3,5-Dinitrobenzamide papierchromatographisch vollkommen voneinander getrennt werden. Da die tertiären Amine mit 3,5-Dinitrobenzoylchlorid nicht reagieren, lassen sie sich von den anderen chemisch trennen und als Salze identifizieren. — *Ausführung.* Man schüttelt die Lösung von 1,5 mMol des Aminhydrochlorides in 10 ml Wasser mit 30 ml Äther und der Lösung von 0,5 g 3,5-Dinitrobenzoylchlorid in 2 ml Benzol. Nach dem Abkühlen fügt man 11 g Kaliumcarbonat zu, läßt 20 min (bei sekundären Aminen und Aminen mit verzweigten Ketten über Nacht) unter gelegentlichem Schütteln stehen, trennt die ätherische Schicht ab, wäscht mit verdünnter Schwefelsäure und Wasser, trocknet mit wasserfreiem Natriumsulfat und destilliert das Lösungsmittel ab. Die Chromatographie erfolgt absteigend auf Whatman-Papier Nr. 4, das mit 10%iger alkoholischer Formamidlösung getränkt worden ist. Als Laufmittel dient (A) Cyclohexan oder (B) ein Gemisch Cyclohexan-Benzol (1:1). Die Benzamide erscheinen nach 10–15 min UV-Bestrahlung violett

und fluoreszieren im UV-Licht dunkelrot. Folgende R_f -Werte werden für die Laufmittel A (erste Zahl) und B (zweite Zahl) angegeben: *Ammoniak* (0, 0,01), *Methylamin* (0, 0,11), *Äthylamin* (0, 0,27), *n-Propylamin* (0,01, 0,45), *Isopropylamin* (0,01, 0,43), *n-Butylamin* (0,02, 0,64), *n-Amylamin* (0,05, 0,76), *n-Hexylamin* (—, 0,86), *Dimethylamin* (0,03, 0,59), *Diäthylamin* (0,24, 0,88), *Di-n-propylamin* (0,52, 0,93), *Di-n-butylamin* (0,72, 0,96).

¹ Chem. Listy **52**, 611—617 (1958) [Tschechisch]. Forsch.-Inst. org. Synthesen, Pardubice-Rybitví (ČSR). — ² MACEK, K., J. HÁČEKOVÁ u. B. KAKÁČ: *Pharmazie* **11**, 533 (1956); vgl. diese Z. **157**, 229 (1957). — ³ MUNIER, R., u. M. MACHEBOEUF: *Bull. soc. chim. biol.* **31**, 1144 (1949); vgl. diese Z. **135**, 356 (1952).

H. FREYTAG

Die Bestimmung von quaternären Ammoniumhalogeniden führen C. HENNART und E. MERLIN¹ durch Titration mit Perchlorsäure in wasserfreier Propionsäure gegen Metanilgelb als Indicator aus. Die Substanz wird in einer Lösung von Quecksilberoxyd (zum Binden des Halogens) in Propionsäure gelöst. — *Ausführung.* Die 0,1 n Maßlösung stellt man aus 1 l wasserfreier Propionsäure, 35 g 95%igem Propionsäureanhydrid und 10 ml Perchlorsäure (D 1,69) her. Nach 24 Std nimmt man die restliche Feuchtigkeit durch Zugabe einiger 100 mg Propionsäureanhydrid weg. — Zur Darstellung des 0,1 m Quecksilberreagenses löst man unter Erwärmen 22 g HgO in 1 l wasserfreier Propionsäure, gibt 14 g Propionsäureanhydrid hinzu und nimmt die restliche Feuchtigkeit wie oben weg. — *Arbeitsweise.* Von der Probe löst man so viel, daß etwa 10 ml Perchlorsäure verbraucht werden, in 25 ml des Quecksilberreagenses und titriert mit 0,1 n Perchlorsäure, bis Metanilgelb von Gelb nach Purpur umschlägt. Die Fehler liegen unter 0,5%.

¹ *Chim. analytique* **40**, 167—169 (1958). Orgasynthese, Lab. Vitry/Seine (Frankreich). G. DENK

Zur Vorprüfung auf stickstoff- und sauerstoffhaltige Atomgruppen in organischen Verbindungen wie Nitro- und Nitrosoverbindungen, Oxime, Hydroxamsäuren, Azoxyverbindungen und Aminoxyde, empfehlen F. FEIGL und J. R. AMARAL¹ die Pyrolyse der zu untersuchenden Proben. Die genannten Verbindungen spalten bei trockenem Erhitzen salpetrige Säure ab, die in der Gasphase durch die Griessche Nitritreaktion empfindlich nachweisbar ist. Die Prüfung wird in der Technik der Tüpfelanalyse durchgeführt, wobei mikroanalytische Erfassungsgrenzen erreicht werden. — *Arbeitsweise.* Die feste Probe wird in einem Mikroreagensglas kräftig erhitzt (flüchtige oder sublimierende Verbindungen müssen vorsichtig pyrolysiert werden). Bei Gegenwart von stickstoff- und sauerstoffhaltigen Atomgruppen kann auf einem mit Griesscher Reagenslösung befeuchtetem Filterpapier², das über die Öffnung des Reagensglases gehalten wird, eine rosafarbene bis rote Farbentwicklung beobachtet werden. Nachstehend sind einige repräsentative Verbindungen und ihre Erfassungsgrenzen in Mikrogrammen genannt: α -Nitronaphthalin 10; 2,5-Dimethyl-2,5-dinitrohexan 13; N-Nitrosodiphenylamin 10; Dinitrosopiperazin 0,4; α -Nitroso- β -naphthol 10; 5-Nitroso-8-hydroxychinolin 10; Dimethylglyoxim 0,4; Salicylaldoxim 5; p-Methoxybenzhydroxamsäure 0,2; Phenylacetylhydroxamsäure 0,2 und Azoxybenzol 50. Metallorganische Verbindungen wie Ni- und Pd-Dimethylglyoxim, Ni- und Pd-Furildioxim, Cu- und Zn-Salicylaldoxim, Cu-Benzoinoxim, Ca-Pikronolat und Pd-Nitrosodiphenylamin zeigen ebenfalls positive Reaktionen.

¹ *Mikrochim. Acta* (Wien) **1958**, 337—341. Lab. Produção Mineral, Rio de Janeiro (Brasilien). — ² FEIGL, F., und J. R. AMARAL: *Analyt. Chemistry* **30**, 1148 (1958), vgl. diese Z. **166**, 285 (1959). K. MACHNER

Über die Reaktion von Carbonylverbindungen mit Dinitrophenylhydrazin berichten N. D. CHERONIS und V. M. LEVEY¹ im Anschluß an eine frühere Veröffentlichung². Die Verf. finden, daß man die Menge des bei dieser Reaktion gebildeten Hydrazons dadurch bestimmen kann, daß man das im Überschuß und in gemessener Menge hinzugefügte Dinitrophenylhydrazin mit Triphenyltetrazoliumsalz zu einem roten Formazan umsetzt und dieses colorimetrisch bestimmt (Methode I). Hierbei ist das Beersche Gesetz im Bereiche von 75–200 µg/100 ml erfüllt. Bei Konzentrationen unter 75 µg/100 ml trifft dies zufolge von Nebenreaktionen des Formazans nicht zu. Dies wirkt sich insofern nachteilig aus, als man auf diese Weise auch Carbonylverbindungen von Konzentrationen unter 10⁻⁶ m nicht mehr erfassen kann. Weiterhin befassen sich die Verf. mit der chromatographischen Trennung der einzelnen Hydrazone sowie mit der Trennung der Hydrazone von überschüssigem Dinitrophenylhydrazin (Methode II). Mit Hexan–Äther–Wasser bleibt das überschüssige Reagens am Startfleck zurück, während die einzelnen Hydrazone unterschiedliche R_F-Werte aufweisen, die bei aliphatischen Verbindungen größer sind als bei aromatischen. Am Chromatogramm sind noch 0,2 µg Hydrazon sichtbar. Bezüglich der Verdünnungsgrenze dieser Reaktion zeigt sich, daß bei Konzentrationen unter 10⁻⁶ m kaum mehr Hydrazonbildung eintritt. — *Ausführung. Methode I.* Eine Lösung der Carbonylverbindung wird in einem Röhrchen mit einer gemessenen Menge von Dinitrophenylhydrazinhydrochlorid versetzt. Der Überschuß an Hydrazinsalz soll 100–200 µg je 0,1 ml Endlösung betragen. Nach Verschließen des Röhrchens erhitzt man einige Stunden auf 55° C, dampft dann im Vakuum zur Trockne ein und nimmt den Rückstand in Methanol auf. Zu einem aliquoten Teil (0,1 ml) fügt man 1 ml Tetrazoliumreagens (0,2 ml einer 1%igen wäßrigen Lösung von 2,3,5-Triphenyltetrazoliumchlorid + 0,02 ml 0,3 n Natronlauge + 0,5 ml Wasser). Man erhitzt 1 min zum Kochen, kühlt ab, verdünnt mit 12,5 ml Dioxan und mißt die optische Dichte bei 490 mµ. In gleicher Weise stellt man eine Eichkurve mit Einwaagen von 25–200 µg Hydrazinsalz (100 ml) her. — *Methode II.* 0,01–0,02 µm der Carbonylverbindung (1–2 µg) werden in 0,05 ml Methanol gelöst und mit 0,05 ml einer 2,4-Dinitrophenylhydrazinlösung (0,15 mg/ml) im Röhrchen 24 Std auf 55° C erhitzt. Dann gibt man 10 µl und 20 µl dieser Lösung auf einen 20 cm langen Papierstreifen und entwickelt mit wassergesättigtem Hexan–Äther (95:5) 30–45 min lang. Nach dem Trocknen besprüht man mit einer 10%igen methanolischen Kalilauge und bestimmt den R_F-Wert der einzelnen Flecken. Zur weiteren Identifizierung wird ein Vergleichschromatogramm mit dem in Frage kommenden Hydrazon angefertigt.

¹ Microchemic. J. 1, 223–235 (1957). Brooklyn College, Brooklyn, New York (USA). — ² CHERONIS, N. D., H. STEIN u. V. M. LEVEY: Microchemic. J. 1, 39 (1957); vgl. diese Z. 164, 447 (1958). G. KAINZ

Fettsäuren. Zum papierchromatographischen Nachweis mit Ninhydrin empfehlen A. T. H. BURNES und H. K. KING¹ folgende *Arbeitsvorschrift*. Man wäscht die Papiere erst mit 1%iger Oxalsäure, danach mit dest. Wasser, trägt dann die Probeflösung auf und entwickelt absteigend unter Verwendung von 3 n wäßriger Äthylaminlösung-n-Butanol (3:7) oder 3 n wäßriger Ammoniaklösung-Äthanol-n-Butanol (5:1:4) als beweglicher Phase. Die entwickelten Chromatogramme werden bei Raumtemperatur im Luftstrom getrocknet, anschließend mit 0,1%iger Ninhydrinlösung und einer 0,1%igen Lösung von Collidin in Äthanol besprüht und 10 min in einem warmen Luftstrom auf 40–50° C erhitzt (bei Verwendung des zweitgenannten Lösungsmittelsystems muß dem Sprühreagens 0,05% Ascorbinsäure als Reduktionsmittel zugesetzt werden). Man erhält blaue Flecke auf

schwachem Farbhintergrund. Bei stärkerem Erhitzen verstärkt sich auch der Farbhintergrund. Nach dem beschriebenen Verfahren, das sich für Fettsäuren mit bis zu 10 C-Atomen eignet, lassen sich z. B. noch 50–100 μ g Buttersäure nachweisen.

¹ Biochemic. J. 68, 32P (1958). Univ. Liverpool (England). K. MACHNER

Trennungen der flüchtigen aliphatischen Säuren von C₁–C₆ durch Papierchromatographie auf Whatman-Papier Nr. 3 teilen R. OSTEUX, J. GUILLAUME und J. LATURAZE¹ nach einem ausführlichen historischen Überblick mit. Dem Chromatographieren geht eine Wasserdampfdestillation unter kontrollierten Bedingungen, die Entfernung der Kationen und eine Anreicherung mit Hilfe eines Sulfonkustharzaustauschers voraus. Die Säuren werden in Form ihrer Morpholinsalze absteigend chromatographiert. Hierzu dient für die Trennung der geradkettigen Säuren das Laufmittelsystem Butanol-Cyclohexan-Propylenglykol-Ammoniak (22° Bé)-Morpholin-Wasser (laut Angabe im Text 30:30:10:0,07:0,5:3,7; laut Zusammenfassung: 30:30:10:0,7:3,5, d. Red.). Für die iso-Säuren eignet sich Benzylalkohol, der mit 1,5 n Ammoniak gesättigt ist. Der Nachweis der Flecken gelingt durch Besprühen mit einer alkoholischen Lösung von o-Kresolsulfonphthalein in Natriumveronalpuffer. Die Methode hat sich bei mehr als 1000 Trennungen ausgezeichnet bewährt, sie ist auch bei Untersuchungen an anaeroben Bakterien angewendet worden. — Die Arbeit enthält 45 Literaturzitate.

¹ J. Chromatogr. (Amsterdam) 1, 70–85 (1958). Fac. Méd. Pharmac. und Inst. Pasteur, Lille (Frankreich). D. JENTZSCH

Papierchromatographische Trennung der höheren gesättigten Fettsäuren. Bei dem von J. SPITERI¹ empfohlenen Verfahren erfolgt die Trennung der Fettsäuren auf mit Paraffinöl getränktem Papier unter Verwendung von Eisessig als beweglicher Phase. Wie S. FIKER und V. HÁJEK² feststellen, hängt der Erfolg der Trennung sehr von der Qualität des Paraffinöls ab. Der Trenneffekt wird verbessert, wenn man das Paraffinöl zum Teil durch Paraffin ersetzt. Außerdem wirkt sich das Arbeiten bei höherer Temperatur günstig aus. Optimale Trennung der Fettsäuren C₁₂ bis C₂₄ ist bei 55° C, der Fettsäuren C₂₄ bis C₃₄ bei 85° C erzielbar. Ein Gemisch, das alle Fettsäuren C₁₂ bis C₃₄ enthält, ist allerdings so nicht aufzutrennen. Es sind aber folgende 2 Wege gangbar: Man extrahiert aus dem Gemisch alle Fettsäuren mit C < 20 mit Äthanol und chromatographiert den Extrakt sowie den im Alkohol unlöslichen Rückstand getrennt. Das zweite Verfahren besteht darin, daß man das Gemisch der C₁₂–₃₄-Fettsäuren 2dimensional chromatographiert, wobei die Entwicklung in einer Richtung bei 85° C, in der zweiten Richtung bei 55° C vorgenommen wird. Die besten Ergebnisse erzielt man bei Kombination beider Arbeitsweisen. — *Ausführung.* 10 × 18 m große Bögen Whatman-Papier Nr. 3 zieht man durch die frisch bereitete Imprägnierlösung und trocknet sie bei Raumtemperatur. Es ist unzweckmäßig auf Vorrat zu imprägnieren. Die Imprägnierlösung stellt man durch Auflösen von 5 g Paraffin (Fp 42–46° C) und 5 g Paraffinöl (DAB VI, D. 0,900) in 100 ml Chloroform-Benzol-Gemisch 4:1 her. Zur Entwicklung benutzt man Eisessig (p. a.), der bei 55° C, bzw. 85° C mit Paraffin und Paraffinöl gesättigt wird. Die Entwicklung erfolgt aufsteigend bei den erwähnten Temperaturen 3 Std lang. Dabei wird eine Laufstrecke von 12 cm erreicht. Als Chromatographiekammern dienen am besten 2 l-Einsiedegläser, die in den auf die betreffende Temperatur eingestellten Wärmeschrank gebracht werden. Die entwickelten Chromatogramme trocknet man bei Raumtemperatur, bis die Essigsäure völlig verdampft ist. Die trockenen Chromatogramme behandelt man 45 min mit auf 80° C erhitzter 5%iger Silbernitratlösung. Die Papiere werden hierauf etwa

5mal gründlich mit dest. Wasser gewaschen, damit die übrige Papierfläche sich nicht verfärbt. Die gewaschenen Papiere trocknet man 10 min bei 150° C; hierbei versetzen sich die Silberseifen und die Tüpfel färben sich braun.

¹ Bull. Soc. Chim. biol. **36**, 1355 (1954). — ² Chem. Listy **52**, 549—551 (1958) [Tschechisch]. Hygiene-Inst., Prag (ČSR). H. FREYTAG

Zur Bestimmung kleiner Mengen langkettiger Fettsäuren verweist P. MUKERJEE¹ noch einmal auf die bereits früher von ihm angegebene Methode², die wesentlich empfindlicher und auch genauer ist, als eine kürzlich von C. M. COLEMAN und G. MIDDLEBROOK³ empfohlene Methode. In ihrer Entgegnung bestätigen CH. M. COLEMAN und G. MIDDLEBROOK¹ die Angaben von P. MUKERJEE, betonen jedoch, daß ihre Methode für die Bestimmung von Fettsäuren in Tierblut und Geweblipoiden spezifischer ist.

¹ Science (Lancaster, Pa.) **127**, 287 (1958). Univ. Los Angeles, Calif., und Nat. Jewish Hosp. Denver, Colorado (USA). — ² MUKERJEE, P.: Analyt. Chemistry **28**, 870 (1956); vgl. diese Z. **155**, 155 (1957). — Science (Lancaster, Pa.) **126**, 163 (1957). K. MACHNER

Ein neues Verteilungsreagens zur schnellen Trennung von Fettsäureestern durch Gas-Flüssigkeitschromatographie. S. R. LIPSKY und R. A. LANDOWNE¹ berichten über die Anwendung des Adipinsäurepolyesters des Diäthylenglykols als stationärer Phase zur gaschromatographischen Trennung von Fettsäureestern. Der polare Charakter dieser Substanz erlaubt bei 186° C eine vollständige Elution der Standardmischung der Fettsäuremethylester bis C₂₂ innerhalb von 85 min. Die Retentionszeiten nehmen mit zunehmender Zahl der Mehrfachbindungen so zu, daß zum ersten Male eine vollständige Auflösung in die einzelnen C₁₈-Verbindungen gelingt. — Bei den Messungen wurden Wärmeleitfähigkeitszellen angewendet; die Vergleichszelle war parallel zur Meßzelle geschaltet. Die U-förmig gebogene Säule war 2,40 m lang, ihr innerer Durchmesser betrug 6 mm. 4 Teile Trägermaterial (säuregewaschenes Celite 545, 120—140 mesh) waren mit einem Teil stationärer Phase beladen. Die Strömungsgeschwindigkeit des Heliums betrug 40 ml je Minute bei einem Druck von 2,66 Atm.

¹ Biochim. biophysica Acta (Amsterdam) **27**, 666—667 (1958). Yale Univ., School Med. New Haven, Conn. (USA). D. JENTZSCH

Ein spektralphotometrisches Verfahren zur Bestimmung von Essigsäureanhydrid beschreibt K. J. MORGAN¹ Die Reaktion beruht auf der Bildung des intensiv gefärbten Eisen(III)-acetohydroxamates, beim Umsatz von Eisen(III)-chlorid, Hydroxylamin und Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Perchlorsäure. Die Untersuchung des Einflusses der Reaktionszeiten nach dem Zusatz der einzelnen Reaktionspartner zeigte, daß die optische Dichte sehr stark von einzelnen Zeitfaktoren abhängig ist. — Folgende Arbeitsweisen geben reproduzierbare Ergebnisse: a) 10 ml Eisen(III)-chloridlösung (1,5 g FeCl₃ werden in 250 ml Äthanol gelöst) und 2 ml Hydroxylaminchloridlösung (30 g in 250 ml Methanol) werden gemischt. Nach 5 min werden 10 ml 0,1 n Perchlorsäure zugesetzt. Man läßt 5 min stehen, fügt die in Eisessig oder Äthylacetat gelöste Essigsäureanhydridprobe zu und verdünnt nach 10 min mit 3 ml Wasser. Die Absorption wird nach 25 min bei 520 m μ gemessen. b) Das zu bestimmende Essigsäureanhydrid wird mit 10 ml 0,1 n Perchlorsäure (in Eisessig) gemischt und nach 10 min zu der Eisen(III)-chlorid-Hydroxylaminchlorid-Mischung, die dann 5 min gestanden haben soll, gegeben und 20 min sich selbst überlassen. Dann verdünnt man mit 3 ml Wasser und mißt nach 25 min die Absorption. Hält man die einzelnen Zeiten genau ein, so ist das Lambert-Beersche Gesetz im Bereich von 0—5 mMol Essigsäureanhydrid/Liter erfüllt. Die

erreichbare Genauigkeit ist besser als 2%. — Das Original enthält ausführliche reaktionschemische Einzelheiten.

¹ Anal. chim. Acta (Amsterdam) **19**, 27—31 (1958). Chem. Def. Exp. Establ. Porton, Wilts. (England). H. ZIMMER

Die Mikrobestimmung von Bernsteinsäure durch Reduktion eines Redoxfarbstoffs in Gegenwart von Bernsteinsäuredehydrogenase leidet darunter, daß der Luft-sauerstoff den reduzierten Farbstoff teilweise wieder oxydiert. M. B. WAITZMAN und E. Q. ADAMS¹ vermeiden dies durch Arbeiten in einer Argonatmosphäre. — *Arbeitsweise.* Die Fermentlösung (20%ige Gewebesuspension) bereitet man nach W. W. UMBREIT, R. H. BURRIS und J. F. STAUFFER² mit 0,1 m Phosphatpufferlösung (pH 7,4) und homogenisiert sie 7 min in Eis, worin sie mehrere Stunden haltbar ist. Man füllt in eine Küvette 0,1 ml Gewebesuspension (Gewebekonz. nach Verdünnung 0,67% statt nach UMBREIT u. Mitarb. 2%), 0,3 ml 0,1 m Kaliumphosphatpufferlösung (pH 7,4), 0,1 ml 0,05 m Kaliumcyanidlösung, 0,5 ml einer 0,01%igen Lösung von 2,6-Dichlorphenolindophenol-dinatriumsalz-dihydrat und 1,8 ml Wasser und verfolgt die Abnahme der optischen Dichte bei 620 m μ . Sind die endogenen Reaktionen abgeklungen (nach etwa 6 min), so gibt man 0,2 ml von der zu untersuchenden Bernsteinsäurelösung (oder zur Aufstellung einer Eichkurve Natriumsuccinat in ungefähr $5 \cdot 10^{-4}$ m Lösung) zu, — in die Vergleichsküvette 0,2 ml Wasser — und beobachtet weiter, bis die Absorption konstant bleibt. — Sämtliche Lösungen sind vor Gebrauch durch Argon zu entlüften. Die Photometerküvetten werden in einem argonhaltigen Gefäß gefüllt und durch Schließdeckel gasdicht verschlossen.

¹ Nature (London) **182**, 129 (1958). West. Reserve Univ. School Med. Cleveland, Ohio, (USA). — ² Manometric Techniques, 3rd edit. Burgess, Minneapolis, 1957.

F. NEUMANN

Für die oxydimetrische Bestimmung von Weinsäure geben A. BERKA und J. ZÝKA¹ ein Titrationsverfahren mit Perjodatlösung an [Blei(IV)-acetat als Oxydationsmittel ist weniger geeignet]. — *Ausführung.* 5 ml Lösung (= 3 mg Weinsäure) werden mit 1 ml Eisessig, 2 ml 30%iger Kaliumhydroxydlösung und dann mit 10 ml 0,01 m Kaliumperjodatlösung versetzt und 4 Std in Ruhe gelassen. Dann setzt man unter Kühlung 4 ml konz. Schwefelsäure zu und titriert mit 0,01 m Eisen(II)-sulfatlösung unter potentiometrischer Kontrolle. Ein Blindversuch wird gleichzeitig durchgeführt. 1 ml 0,01 m KJO₄-Lösung entspricht 0,5003 mg Weinsäure.

¹ Českoslov. Farmac. **7**, 141—143 (1958) [Tschechisch]. (Mit engl., russ. u. dtsh. Zus.fass.) Inst. anal. Chem., Karlsuniv. Prag (ČSR). Z. STEJSKAL

Zur Identifizierung von Disacchariden können nach J. W. WHITE JR., C. R. EDDY, J. PETTY und N. HOBAN¹ die IR-Absorptionsbanden herangezogen werden. Untersucht werden von 650—1500 cm⁻¹ in KBr-Preßlingen die Spektren von *Nigerose*, *Maltose*, *Isomaltose*, *Cellobiose*, *Gentiobiose*, *Sucrose*, *Turanose*, *Maltrulose*, *Leucrose*, *Inulobiose* und die der entsprechenden *Octaacetate*. Alle Spektren der Disaccharide sind genügend unterschiedlich, so daß sie zur Identifizierung der nahe verwandten Zucker herangezogen werden können. Allerdings sind die Spektren erheblich abhängig vom Kristallisationsgrad; kristallisierte Produkte zeigen eine viel stärker detaillierte Bandenstruktur als amorphe Ausgangsprodukte. Die hier angegebenen Spektren sind die von nichtkristallinen Zuckern und Acetaten. Durch die gleichzeitige Auswertung der Octaacetatspektren wird dieser Nachteil bei dem Nachweis von Zucker wieder aufgehoben. Die gute Reproduzierbarkeit der Spektren wird am Beispiel von 3-O- α -D-Glucopyranosyl-D-glucose gezeigt, die nach fünf

verschiedenen Darstellungsverfahren identische Spektren ergeben hat. Verff. benutzen ein Perkin-Elmer-Spektralphotometer, Modell 21. Die Konzentration beträgt bei den Zuckern 1,5 und 6,0 mg/g KBr, bei den Acetaten 1,5 und 8,0 bzw. 9 mg/g KBr. Die Arbeit enthält die Spektren der oben genannten Disaccharide und der Acetate von 650—1500 cm^{-1} ; ferner sind die Spektren von kristalliner und amorpher Sucrose einander gegenübergestellt. Die präparative Darstellung der Zucker und der Acetate ist ausführlich beschrieben.

¹ Analyt. Chemistry **30**, 506—510 (1958). Eastern Regional Res. Lab., Philadelphia, Pa. (USA).
H. SPECKER

Die teilweise Trennung von m- und p-Xylol gelingt nach A. ZLATKIS, L. O'BRIEN und PH. R. SCHOLLY¹ an einer 5 m langen Säule mit 15% Benzyldiphenyl auf Kieselgur (Chromosorb, 60—80 Maschen) bei 100° C und einem Trägergasdurchfluß von 100 ml Helium/min. Die Säule hat 9500 theoretische Böden. Die Auftrennung der Xylolisomeren ist hierbei vollständiger als nach R. P. SCOTT und J. D. CHESHIRE² an Säulen mit 12000 theoretischen Böden und Apiezon M als flüssiger Phase. Dies wird auf die Selektivität des Benzyldiphenyls für aromatische Kohlenwasserstoffe zurückgeführt.

¹ Nature (London) **181**, 1794 (1958). Univ. Houston, Tex., und Perkin-Elmer Corp., Norwalk, Conn. (USA). — ² Nature (London) **180**, 702 (1957). E. BAYER

Zur Abtrennung von Benz-5,6-anthracen-¹⁴C (I), welches durch Kernreaktion ¹⁴N(n, p)¹⁴C aus Benz-5,6-acridin (II) entstanden ist, verwendet R. MUXART¹ folgendes *papierchromatographisches Verfahren*. 2 g gereinigtes II werden nach der Kernreaktion in Benzol bei 40° C gelöst, 2 μ g inaktives I werden als Spurenfänger zugesetzt. Dann wird II aus 0,1 n salzsaurer Lösung als Chlorhydrat extrahiert. Die übrige Lösung wird gewaschen, getrocknet und auf dem Wasserbad unter Vakuum auf 50 ml eingengt. Diese Lösung wird nochmals mit 0,1 n Salzsäure extrahiert, gewaschen und getrocknet und auf 0,5 ml eingengt. Auf Whatman-Papier Nr. 1 wird dann nach der Methode von D. S. TARDELL² 6 Std lang chromatographiert und im Chromatogramm wird die Radioaktivität als Funktion des Abstandes von der Startlinie bestimmt. Die R_f -Werte sind für I: $0,58 \pm 0,03$ und für II: $0,28 \pm 0,03$.

¹ Bull. Soc. chim. France **1958**, 314—315. Radiuminst., Lab. Arcueil (Frankreich). — ² J. Amer. chem. Soc. **1955**, 767. H. WUNDERLICH

Bestimmung von Phenolen durch Bromierung. Nach Untersuchungen von A. K. INGBERMAN¹ können unsubstituierte o- und p-Stellungen in Phenolen mit einer Lösung von Brom in Eisessig in Gegenwart von Pyridin als Katalysator in wenigen Minuten bei Raumtemperatur quantitativ bromiert werden. Das Verfahren ist allgemein anwendbar für *monosubstituierte Phenole*, außerdem z. B. für 4,4'-Isopropylidendiphenol, 2,2'-Dihydroxydiphenylmethan, 2,4'-Dihydroxydiphenylmethan, 2,6-bis-(o-Hydroxybenzyl)-phenol, 3,3'-bis-(o-Hydroxybenzyl)-2,2'-dihydroxydiphenylmethan. In allen Fällen sind die verbrauchten Bromatome je Mol der Anzahl der unsubstituierten o- und p-Stellungen zur phenolischen Hydroxylgruppe äquivalent. Von 25 Phenolkörpern wird die theoretisch mögliche Bromaufnahme berechnet und der gefundenen gegenübergestellt. Die gefundenen Abweichungen vom theoretischen Wert schwanken in den extremsten Fällen von 97,5—102,5%. — *Arbeitsweise.* Zur Bromierung gibt man so viel von der Probe in einen 250 ml-Jodzahlkolben wie 3 Milliätmol Brom entspricht. Dann werden 25,00 ml einer 0,15 m Bromlösung in Essigsäure zugegeben und nach Mischung mit 1 ml einer 27%igen Pyridinlösung in Essigsäure versetzt. Den verschlossenen Kolben läßt man mindestens 2 min, aber nicht länger als 20 min bei Zimmertemperatur stehen. Danach

gibt man 5 ml 50%ige wäßrige Kaliumjodidlösung zu und titriert das frei gewordene Jod mit 0,15 m Thiosulfatlösung. Ein Blindversuch wird in der gleichen Weise durchgeführt. Für das Pyridin wird eine besondere Reinigung vorgeschrieben. Bei der Untersuchung von Polymeren entstehen unlösliche oder gefärbte Bromierungsprodukte. In diesen Fällen wird zur Feststellung des Endpunktes die übliche potentiometrische Titration oder die Dead stop-Methode empfohlen.

¹ Analyt. Chemistry **30**, 1003—1004 (1958). Bakelite Co., Div. Union Carbide Corp., Bound Brook, N. J. (USA). B. ROSSMANN

Die coulometrische Titration von Mono- und Dihydroxybenzolen mit Halogenen haben F. ČŮTA und Z. KUČERA¹ untersucht und festgestellt, daß sich die verschiedenen Stoffe unter folgenden Bedingungen analytisch bestimmen lassen. Ändert man die Arbeitsbedingungen, insbesondere die p_H -Werte, so ergeben sich mitunter stark abweichende Resultate. — 11—1100 μ g Phenol können mit Brom in 1 n bis 0,1 n (gegebenenfalls bis 0,01 n) HBr-Lösung unter Anwendung eines Generatorstroms von 1—10 Milliamp. auf etwa 0,2% genau titriert werden. Für 1 Mol Phenol wird dabei 1 Mol Br_2 unter Bildung von Monobromphenol verbraucht. Bei Steigerung des p_H -Wertes bis auf p_H 5 bilden sich Di- bis Tribromphenol. Diese Werte sind aber schlecht reproduzierbar. Mit elektrolytisch erzeugtem Chlor ergeben sich große Analysenfehler, Jod reagiert nicht. — o-Kresol verbraucht bei etwa p_H 7 auf 1 Mol der Verbindung 3 Mole Br_2 (Fehler etwa 0,2%). Der Bromverbrauch sinkt mit abnehmendem und steigt mit zunehmendem p_H -Wert, ist dann aber schlecht reproduzierbar. — p-Kresol wird am besten in 0,1 n HBr-Lösung (Generatorstrom 10 Milliamp., Stoffmenge 108—1080 μ g) zum Monobromderivat titriert (Fehler etwa 1%). Chlor oder Jod eignen sich nicht zur Bestimmung der Kresole. — Hydrochinon wird mit den Halogenen zu Chinon oxydiert und gibt von den obigen durchaus abweichende Titrationskurven, die über ein Maximum zu einem Minimum im Äquivalenzpunkt verlaufen, um dann sehr scharf anzusteigen. Zur analytischen Bestimmung eignen sich am besten die Titrationen in 0,1 n HCl oder in 0,1 n HBr-Lösung. 11—1100 μ g Hydrochinon lassen sich mit einem Generatorstrom von 1—10 Milliamp. auf 0,1—0,3% genau bestimmen. Mit Jod werden bei p_H 7 fast ebenso genaue Resultate erzielt. Phenol und die Kresole stören dabei nicht. — Brenzcatechin liefert verhältnismäßig die besten Titrationsergebnisse (etwa 3% Fehler) in 0,001 n HBr-Lösung unter Bildung von o-Chinon. In stärkerer HBr-Lösung sowie in HCl- und in Jodidlösungen sind die Fehler größer. — Resorcin kann in HBr-Lösung bei p_H 4—5 unter Verbrauch von 5 Molen Brom auf 1 Mol Resorcin (wahrscheinlich unter Bildung von Tetrabromchinon) oder mit Jod bei p_H 11—12 unter Verbrauch von 3 Molen Jod auf 1 Mol Resorcin titriert werden. Der Chlorverbrauch von Resorcin ist besonders bei höheren p_H -Werten sehr groß. — Ausführung. Die Analysen werden mit der üblichen Einrichtung für coulometrische Titrationen ausgeführt. Die Indication der freien Halogene erfolgt amperometrisch mit einem Platinelektrodenpaar bei einer angelegten Spannung von 350 mV. 0,1—10 ml 0,001 m Phenollösung werden mit der notwendigen Menge Halogenwasserstoffsäure, gegebenenfalls mit Pufferlösung versetzt und auf 25 ml aufgefüllt. Der Generatorstrom wird auf einen genauen Wert zwischen 0,2 und 10 Milliamp. eingestellt, die Stoppuhr wird in Gang gesetzt, der Indicatorstrom wird alle 10 sec, beim Blindversuch alle 5 oder 3 sec gemessen. Die Titrationsdauer ergibt sich aus dem Schnittpunkt der geraden Teile der Titrationskurven. Blindversuche sind stets durchzuführen.

¹ Chem. Listy **52**, 595—600 (1958) [Tschechisch]. Chemisch-Technologische Hochschule, Prag (ČSR). H. FREYTAG

Einen Beitrag zum Nachweis und zur Bestimmung von Pyridin und seinen Derivaten liefert W. NIELSCH¹. Verf. hat seine Untersuchungen in Anlehnung an die von ASMUS u. Mitarb.² veröffentlichten Arbeiten durchgeführt und empfiehlt zur Bestimmung von Isonicotinsäure folgende Arbeitsvorschrift. Man gibt nacheinander in einen 100 ml-Meßkolben 5 ml Pufferlösung (siehe unten), 2 ml 1%ige KCN-Lösung, 10 ml 1%ige Chloraminlösung, 0,5 g Barbitursäure, 10 ml Aceton und 2 ml 1 n Natronlauge, schüttelt, bis sich die Barbitursäure vollständig gelöst hat, stellt durch weitere Zugabe von 1 n Natronlauge auf pH 5,0 ein, gibt nun die Probelösung zu, die nicht mehr als 50 µg Isonicotinsäure enthalten soll (sie wird erforderlichenfalls auf pH 5,0 eingestellt), füllt mit Wasser oder Pufferlösung zur Marke auf, läßt das Reaktionsgemisch 45 min im Dunkeln stehen und mißt dann die Extinktion der erhaltenen Farbsalzlösung bei 600 mµ unter Verwendung von 1 cm-Küvetten. — Pufferlösung (pH 5): 46,4 ml einer Lösung von 21,008 g Citronensäure · 1H₂O in 500 ml Wasser werden mit 53,6 ml einer Lösung von 35,6 g Na₂HPO₄ · 2H₂O in 500 ml Wasser gemischt. — Die Bestimmung von Isonicotinsäurehydrazid (INH) und N-Acetyl-D-glucosaminyl-INH (INHASAN) kann nach Oxydation zu Isonicotinsäure in derselben Weise durchgeführt werden. Man löst 50 µg der Probe in 2 ml Wasser, versetzt mit 2 ml 0,1 n Schwefelsäure, erhitzt 20 min im kochenden Wasserbad, gibt zu der heißen Lösung 0,5 ml 4 n Schwefelsäure und 0,8 ml 6 n Salzsäure und läßt eine 15%ige Cer(IV)-sulfatlösung in 0,5 n Schwefelsäure zutropfen, bis bleibende Gelbfärbung zu beobachten ist. Das überschüssige Cer(IV)-sulfat wird mit 1%iger wäßriger Ascorbinsäurelösung reduziert. Die nun erhaltene Lösung wird durch Zugabe von Natronlauge auf pH 5,0 eingestellt und wie oben angegeben weiter behandelt. — Nachstehend sind noch die Färbungen von Pyridin und einigen Pyridinderivaten (jeweils 50 µg Substanz in 5 ml Prüflösung) genannt, die bei Reaktion mit 5 ml Reagenslösung (5 ml Pufferlösung vom pH-Wert 5,0, 2 ml 1%ige KCN-Lösung und 10 ml 1%ige Chloraminlösung werden gemischt; die Lösung ist jeweils frisch angesetzt zu verwenden), 0,5 g Barbitursäure, 10 ml Aceton und 2,2 ml 1 n Natronlauge nach einer Wartezeit von 45 min erhalten werden (die angegebene Reagentienfolge ist unbedingt einzuhalten): Pyridin (intensiv rot), Nicotinsäure (violettrot), Nicotinamid (rosa), Nicotinsäurehydrazid (rosa), Isonicotinsäure (blauviolett) und INH (hellblau). Keine Farbreaktionen sind bei der Untersuchung von α-Picolin, INHASAN, N,N'-Di-isonicotinoylhydrazid, N-Isonicotinoyl-N'-acetonhydrazon und N-Isonicotinoyl-N'-methansulfonat-natrium-hydrazinhydrat zu beobachten.

¹ Chemiker-Ztg. 82, 137—138 (1958). Fa. Joh. A. Benckiser GmbH., Chemische Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. — ² ASMUS, E., u. H. GARSCHHAGEN: diese Z. 136, 269 (1952); 138, 414 (1953); 139, 81 (1953). — ASMUS, E., u. H.-F. KURANDT: diese Z. 149, 3 (1956).

K. MACHNER

2-Amino-8-naphthol-6-sulfonsäure (I) und 2-Amino-5-naphthol-7-sulfonsäure (II) werden von J. LATINÁK und L. SKALICKÝ¹ papierchromatographisch untersucht. Die Trennung von I und II gelingt durch Benutzung eines mit Hydrogencarbonat imprägnierten Papiers und Entwicklung mit einem 2:1-Gemisch von n-Propanol und wäßriger Natriumhydrogencarbonatlösung. Halbquantitative Bestimmungen der I- und II-Verunreinigungen sind möglich. — Die Arbeitsweise entspricht den schon mitgeteilten Verfahren². Man verwendet Whatman-Papier Nr. 1 und 4, unimprägniert und mit 5%iger Natriumhydrogencarbonatlösung imprägniert. Nach Auftragen von 40—90 µg entwickelt man sofort mit n-Propanol—wäßriger Natriumhydrogencarbonatlösung (2:1) unter Ausschluß von Licht. Es zeigen sich sonst Flecke, die von photochemisch entstandenen Kondensations- und Oxydationsprodukten herrühren. Besonders II ist in dieser Beziehung empfindlich. Die R_F-Werte von I und II wurden bereits mitgeteilt². Die als Verunreinigung identifizierte

2,8-Diaminonaphthalin-6-sulfonsäure (III) hat auf nicht imprägniertem Papier den R_F -Wert 0,35, auf imprägniertem 0,45. 8-Amino-2-naphthol-6-sulfonsäure (IV), die als Hydrolyseprodukt der identifizierten Verunreinigung gefunden wird, besitzt unter gleichen Bedingungen die R_F -Werte 0,47 und 0,25. Zur chromatographischen Untersuchung der Hydrolysate werden als Entwickler ein Gemisch von n-Butanol, Essigsäure und Wasser (4:1:5) sowie ein Gemisch von Chloroform und Äthylacetat (8:2) auf mit 30%iger Formamidlösung imprägniertem Papier benutzt. Zum Nachweis der Flecke wird ihre Fluoreszenz, die Reaktion mit diazotiertem p-Nitranilin², die Diazotierung und Kupplung nach LATINÁK³ und die Behandlung mit Ehrlich- und Gibbs-Reagens² herangezogen. III fluoresciert hellblau und liefert mit diazotiertem p-Nitranilin eine blaue, mit IV (blauviolette Fluoreszenz) eine violettblaue Färbung.

¹ Chem. Listy **52**, 631–635 (1958) [Tschechisch]. Ostböhmische chemische Werke, Pardubice-Rybitví (ČSR). — ² LATINÁK, J., u. L. SKALICKÝ: Chem. Listy **50**, 1598 (1956); **51**, 91 (1957); LATINÁK, J.: Chem. Listy **48**, 843, 1354 (1954); vgl. diese Z. **147**, 225, 228 (1955); **159**, 238 (1957/58); **161**, 293 (1958). — ³ LATINÁK, J.: Chem. Listy **51**, 1493 (1957); vgl. diese Z. **163**, 41 (1958). H. FREYTAG

Die Bedingungen des papierchromatographischen Nachweises N-alkylierter Benzidine untersuchen J. GASPARIČ und M. MATRKA¹ auf Papier, das mittels Durchziehens durch eine 25%ige äthanolische Dimethylformamid- und 10%ige äthanolische Formamidlösung, 10%ige Lösung von Petroleum in Cyclohexan, gelegentlich durch eine 10%ige Lösung von α -Bromnaphthalin in Chloroform und Trocknung an der Luft (15 min) imprägniert worden ist². Je nach Art der Imprägnierung kommen die Lösungsmittelsysteme Dimethylformamid-Cyclohexan (S_1), Formamid-Cyclohexan (S_2), Petroleum-80%iges Methanol (S_3) bzw. α -Bromnaphthalin-2%ige Essigsäure (S_4) zur Anwendung. Für die Lösungsmittelsysteme S_1 und S_2 eignet sich Whatman-Papier Nr. 4, für S_3 und S_4 besser Nr. 3. Die Benzidine trägt man als 0,5–1%ige benzolische Lösungen auf und entwickelt absteigend. Die mit Cyclohexan entwickelten Chromatogramme trocknet man an der Luft, die übrigen bei 100°C im Wärmeschrank. Zum Sichtbarmachen benutzt man eine 1:3 mit Wasser verdünnte Lösung von 0,1 n Cer(IV)-sulfatlösung in 4 n Schwefelsäure. Die sofort sich färbenden Tüpfel bleiben einige Stunden erhalten. Nachweisbar sind auf diese Weise 1–3 μ g der einzelnen Benzidine. In den Systemen mit polarer stationärer Phase (S_1 , S_2) hat das nicht substituierte Benzidin den kleinsten R_F -Wert. Mit zunehmender Zahl von Alkylgruppen steigen die R_F -Werte, und zwar bei Äthylgruppen mehr als bei Methylgruppen, aber für eine Äthylgruppe weniger als für 2 Methylgruppen. Bei umgekehrten Phasen, d. h. bei nichtpolarer stationärer Phase (S_3 , S_4) ist die Reihenfolge der R_F -Werte umgekehrt wie bei S_1 oder S_2 , doch haben mit S_4 die Äthylderivate größere R_F -Werte als die Methylderivate. Die Untersuchungen umfassen 14 mono- bis tetraalkylierte Derivate.

¹ Chem. Listy **52**, 749–750 (1958) [Tschechisch]. Forsch.-Inst. organ. Synthesen, Pardubice-Rybitví (ČSR). — ² GASPARIČ, J., J. PETRÁNEK u. M. VEČEŘA, Mikročim Acta **1955**, 1026; J. GASPARIČ u. M. VEČEŘA, Chem. Listy **51**, 287 (1957); vgl. diese Z. **152**, 385 (1956); **158**, 227 (1957). H. FREYTAG

Farbreaktionen von Phenolen mit Xanthhydrol beschreibt N. P. JAVORSKI¹. 2–3 mg des Prüfstoffes werden mit 0,5 ml einer 5%igen alkoholischen Xanthhydrollösung bis zur Auflösung des Phenols leicht erwärmt; dann setzt man 2 Tr. verd. oder konz. Salzsäure hinzu und siedet einige Sekunden. In Abwesenheit von Phenolen tritt Gelbfärbung auf, die beim Abkühlen wieder verschwindet. Phenole geben

folgende Färbungen, die spezifischer sind als jene mit FeCl_3 (die Zahlen bedeuten die Empfindlichkeiten in $\mu\text{g/ml}$): *Phenol* himbeerrot 25, *α -Naphthol* dunkelgrün 5, *β -Naphthol* grasgrün 10, *o-Kresol* grellrot 4, *m-Kresol* orangerot 5, *Thymol* weinrot 10, *Carvacrol* rot 8, *Eugenol* braunrot —, *Brenzcatechin* lila 10, *Guajacol* violettrot 50, *Resorcin* blauviolett 10, *Hexylresorcin* dunkelblau —, *Hydrochinon* gelbgrün 25, *Pyrogallol* violettrot 2,5, *Phloroglucin* violettblau 10, *Tannin* violettrot —, *Methylsalicylat* rosa —. Wie ersichtlich, geben auch substituierte Phenole mit Alkyl-, Methoxyl- und Estergruppen, eine positive Reaktion. Hingegen bleibt die Reaktion aus, wenn die Phenole Säuregruppen (Salicylsäure, β -Naphthol-3,6-disulfonsäure), basische Gruppen (Aminophenol, Adrenalin), Halogene (Tribromphenol) oder Nitrogruppen (Nitrophenole, Dinitrophenole, Pikrinsäure) enthalten.

¹ *Ž. anal. Chim.* **13**, 255–256 (1958) [Russisch] (Mit engl. Zus.fass.) Medizin. Inst., Lwow-Lemberg (UdSSR).

A. V. WILPERT

Malachitgrün und Brillantgrün können nach M. MATRKA und V. HANOUSEK¹ mit Cer(IV)-sulfatlösung bei potentiometrischer Endpunktsbestimmung genau titriert werden, wenn sie in hydratisierter Form vorliegen. Anwesende Oxalsäure wird vor der Titration entfernt, indem man die Farbstoffe als Carbinole mit Alkalilauge ausfällt und abfiltriert. 1 Mol Farbstoff geht bei der Oxidation unter Abgabe von 4e quantitativ über in 1 Mol Diphenochinon-(4,4')-bis-dimethyl- bzw. -diäthylammonium und 1 Mol Benzoesäure. — *Ausführung.* Man löst 0,5 g Farbstoff in etwa 100 ml Wasser und fügt (falls Oxalsäure zugegen ist) unter Umrühren 10 ml 1 n Natronlauge hinzu. Nach 20 min filtriert man durch einen Glasfiliertiegel G 3 ab und wäscht den Niederschlag mit etwa 20 ml 0,1 n Natronlauge. Hierauf löst man ihn in 50 ml 1 n Schwefelsäure und ergänzt das Lösungsvolumen auf 100 ml mit Wasser. Von dieser Lösung titriert man 10 ml mit 0,1 n Cer(IV)-sulfatlösung (blanke Pt-Elektrode, gesätt. Kalomelektrode). Der Potentialsprung ist groß (200 mV bei Zusatz von 0,1 ml der Maßlösung). Das Inflexionspotential befindet sich bei 590 mV. 1 ml 0,1 n Ce^{IV} -sulfatlösung entspricht 8,66 mg Carbinolbase des Malachitgrüns oder 12,07 mg Malachitgrün als Oxalat bzw. 12,06 mg Brillantgrün. — Andere Triphenylmethanfarbstoffe, wie Kristallviolett und Methylviolett, sind nach der beschriebenen Methode nicht bestimmbar. Die sulfonierten Farbstoffe lassen sich nicht als Carbinolbasen isolieren und deshalb nicht von störenden Stoffen (Dextrin, Oxalsäure) trennen. Brillantgrün, das sehr oft als Sulfat vorliegt, ist direkt titrierbar und braucht nicht vorher als Carbinolbase gefällt zu werden.

¹ *Chem. Listy* **52**, 755–757 (1958) [Tschechisch]. Forsch.-Inst. organ. Synthesen, Pardubice-Rybitví (ČSR).

H. FREYTAG

Trennung von Carotinoiden. A. E. PURCELL¹ berichtet über eine Methode zur verteilungschromatographischen Trennung von Carotinoiden in Kieselgelsäulen, die mit Methanol gesättigt sind. Es gelingt durch Verwendung von 3 Elutionsgemischen eine Auftrennung in 3 Fraktionen. Die mit Petroleum (75 ml) gewonnene Fraktion I enthält Carotine (Kohlenwasserstoffe). Die Fraktion II wird mit 75 ml einer 50%igen Lösung von Äthyläther in Petroleum eluiert und enthält Monohydroxycarotinoide. Zum Schluß werden in Fraktion III mit 100 ml Methanol Polyhydroxycarotinoide gewonnen. Alle 3 Fraktionen werden nach einer Zwischenbehandlung (Entfernen des Methanols bzw. Äthers, Waschen mit Wasser bzw. Trocknen) an Magnesiumoxyd-Hyflo Super Cel-Säulen chromatographisch in die einzelnen Pigmente aufgetrennt. Zum Eluieren dienen bei Fraktion I Mischungen aus Petroleum und Aceton (2, 5, 10%). Die Fraktionen II und III werden mit Petroleum aufgetrennt, das 10% Aceton enthält und mit verschiedenen Mengen Methanol (0,5, 1, 2, 3, 5%) versetzt ist. Die Pigmente sind versuchsweise durch

ihre chromatographisches Verhalten und durch ihre Absorptionsspektren identifiziert worden; die Ergebnisse sind in Übereinstimmung mit Literaturwerten. In Fraktion I werden *Lycop*en und β -*Carotin*, in Fraktion II *Cryptoxanthin*, *Cryptoflavin* und *Hydroxy- α -Carotin*, in Fraktion III *Lutein* und *Violaxanthin* gefunden. — Die Ausgangsmischung für die chromatographische Auftrennung wird aus geschälten Pampelmusen (Texas rot) durch Extrahieren mit einer Mischung aus Aceton und Petroleum gewonnen. Der von Aceton befreite Extrakt wird mit methanolgesättigter Kalilauge verseift (2 min schütteln), die entsprechende alkalifreie Phase wird auf die Kieselgelsäule ($1,3 \times 105$ cm, Davidson Chemical Co., Baltimore, Md., 28–200 mesh) aufgegeben und unter leichtem Saugen, wie oben beschrieben, eluiert.

¹ Analyt. Chemistry **30**, 1049–1051 (1958). Fruit a. Vegetable Products Lab., Weslaco, Tex. (USA). D. JENTZSCH

Die IR-Spektren von Furan-, Pyrrol- und Thiophenderivaten werden von M. YAMAGUCHI¹ mit dem Spektrum des Benzols verglichen. Die C—H-Absorptionsbande ist bei Furanen ($3,16$ – $3,21 \mu$) und Thiophenen ($3,20$ – $3,24 \mu$) gegenüber dem Benzol nach kürzeren Wellenlängen verschoben. Die C=C-Banden in Furanen ($6,34$ – $6,42 \mu$ und $6,62$ – $6,65 \mu$) und Pyrrolen ($6,33$ – $6,41 \mu$ und $6,51$ – $6,71 \mu$) liegen bei denselben Wellenlängen wie im Benzolring; bei Thiophenen dagegen sind diese Banden erheblich nach längeren Wellen verschoben ($6,54$ – $6,58 \mu$ und $7,04$ bis $7,12 \mu$). Die Intensitäten sind in konjugierten Systemen ziemlich stark; in nichtkonjugierten Systemen treten bei Furanen und Pyrrolen erhebliche Intensitätsverminderungen auf, während die Thiophene in den meisten Fällen nur mehr zwei undeutliche Banden ergeben. Zum eindeutigen Nachweis von Furanderivaten kann ein Absorptionsband bei $11,3$ – $11,45 \mu$ herangezogen werden.

¹ Jap. Analyst **7**, 210–214 (1958) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Univ. Osaka (Japan). H. SPECKER

Über die colorimetrische Methode zur Bestimmung von Histamin von S. M. ROSENTHAL und H. TABOR¹ berichten J. THOUVENOT, N. FLAVIAN und R. WEBER² in eingehenden Untersuchungen, bei denen sie die optimalen Bedingungen ermitteln, stellen die Verf. fest, daß die Methode nur bei einer Histaminkonzentration von 20 – $50 \mu\text{g/ml}$ exakte und reproduzierbare Werte liefert. Unter diesen Bedingungen ist der Fehler nicht größer als $2 \mu\text{g/ml}$.

¹ J. Pharmacol. exp. Therapeut. **92**, 425 (1948). — ² Bull. Soc. Chim. biol. **39**, 1511–1519 (1957). Med. Fac., Paris (Frankreich). E. MÜLLER, Würzburg

Die nichtwäßrige Titration organischer Basen mit Perchlorsäure empfehlen M. RINK, R. LUX und E. FRANKEN¹. — *Ausführung. Reagentien.* Wasserfreier Eisessig (EE). Man mischt 1000 ml Eisessig p.a. „Merck“ mit 285 g Acetanhydrid und läßt 48 Std lang stehen. $0,1$ n Perchlorsäurelösung (PS). Man verdünnt $14,3$ g 70% ige Perchlorsäurelösung unter Kühlen mit 200 ml EE, setzt 31 g Acetanhydrid zu und füllt mit EE auf 1 l auf. Nach 24 Std ergänzt man erneut mit EE auf 1 l und stellt gegen eine Lösung von $0,4$ g Kaliumhydrogenphthalat in 20 ml EE mit 2 Tr. Fettblau B-Lösung [$0,5$ g Fettblau B (Ciba) in 100 ml EE] als Indicator bis zum Farbumschlag nach Violett ein. 1 ml $0,1$ n PS entspricht $20,24$ mg Kaliumhydrogenphthalat. — *Essigsäure Quecksilber(II)-acetatlösung.* Zu 3% in EE gelöst. Die Lösung muß mit $0,1$ n PS neutralisiert werden. — *Verfahren.* Man löst a g Substanz in b ml EE, erforderlichenfalls unter Erwärmen, setzt, falls Salze der Basen vorliegen, c ml mit $0,1$ n PS neutralisierte Quecksilber(II)-acetatlösung und 2 Tr. Indicator zu und titriert mit $0,1$ n PS auf den bei den Substanzen

angegebenen Farbumschlag. — Folgende Basen sind von den Verff. titriert worden (Reihenfolge der Zahlen: *a g/b ml, c ml, Umschlagsfarbe, Äquivalent für 1 ml 0,1 n PS*): *Pyramidon* 0,2—0,3/10, — eben wahrnehmbares Violett, 23,129 mg. *Nicotinsäure, Nicotinsäurediäthylamid, Nicotinsäurehydrazid* 0,15/10, — blau—blaß-violett—rotviolett bzw. rosa, 12,31 mg, 18,227 mg, 13,71 mg. *Nicotinsäureamid* 0,1—0,15/15, — rotviolett (es muß rasch titriert werden, da sonst ein störender Niederschlag ausfällt), 12,21 mg. *Hydrochloride von Novocain, Larocain, Cholin, Pervitin, Codein, Lobelin* 0,2—0,3/5, 10, violett, 27,268 mg, 31,4763 mg, 13,9627 mg, 18,57 mg, 37,17 mg, 37,37 mg. *Aneurinhydrochlorid* 0,15/10, 10, violett, 168,85 mg. *Bitartrate von Paracodin, Dilaudid, Dicodid* 0,2—0,3/10, 10, violett (rasch titrieren, siehe Nicotinsäureamid) 45,15 mg, 32,18 mg, 49,45 mg. Eine Anzahl nicht nach diesem Verfahren titrierbarer Basen sind im Original angeführt.

¹ Dtsch. Apotheker-Ztg. 1958, 660—663. Univ. Bonn.

K. SÖLLNER

IV. Spezielle analytische Methoden

2. Analyse von Materialien der Industrie, des Handels und der Landwirtschaft

Arsen in Kohle und Koks bestimmen A. CRAWFORD, J. G. PALMER und J. H. WOOD¹, indem sie die Einwaage mit Schwefelsäure und Salpetersäure mineralisieren, das Arsen als Arsenwasserstoff in eine Vorlage mit Jodlösung überleiten und die darin gebildete Arsensäure als Molybdänblaukomplex photometrisch messen. Eine Untersuchung der Arsenverluste in den einzelnen Stufen des Verfahrens zeigt, daß es vor allem auf vollständige Zerstörung des organischen Materials ankommt. — *Arbeitsweise.* In einem 300 ml-Kjeldahl-Kolben schließt man 1 g gepulverte Einwaage mit 7 ml konz. Schwefelsäure und 3,5 ml Salpetersäure (D 1,42) vorsichtig bis zum Auftreten von Schwefelsäurenebeln auf, gibt so oft 0,2—0,4 ml Salpetersäure nach, bis nach etwa 1,5 Std alle Kohlenteilchen verschwunden sind und die Flüssigkeit schwach grüngelb geworden ist, läßt 5 min rauchen, verdünnt mit 10 ml Wasser, kocht ein, läßt 10 min rauchen, fügt 0,2 ml Salpetersäure hinzu, läßt nochmals 10 min rauchen, wiederholt die Wasser- und Salpetersäurezugabe je einmal, verdünnt darauf noch 2 mal mit 10 ml Wasser und läßt nach dem Einkochen das erste Mal 20, dann 10 min rauchen, worauf man sicher sein kann, daß alle organischen Substanzen zerstört und die Stickoxyde ausgetrieben sind. Man verdünnt dann in einem 50 ml-Erlenmeyer-Kolben mit Wasser auf 35 ml, gibt 2 ml 15% ige Kaliumjodid- und 0,5 ml Zinn(II)-chloridlösung [40 g Salz zu 100 ml in Salzsäure (D 1,16) gelöst] und 15 min später 5 g granuliertes Zink hinzu, steckt in den Hals einen mit gesättigter Bleiacetatlösung befeuchteten Wattebausch und verbindet durch ein Gasüberleitungsrohr mit einer röhrenförmigen Absorptionsvorlage, welche 5 ml 0,001 n Jodlösung und, um den Weg der Gasblasen zu verlängern, einen wendelförmigen Glas- oder Kunststoffeinsatz enthält. Nach 1stündiger Reaktionsdauer gibt man in die Vorlage 0,5 ml Ammoniummolybdatlösung (1 g/100 ml 5 n Schwefelsäure) und 0,2 ml wäßrige Hydrazinsulfatlösung (0,15 g/100 ml), erwärmt 10 min im siedendem Wasserbad, kühlt und mißt die Absorption bei 835 nm gegen reines Wasser. Mit Standardarsenlösungen, welche 0—16 µg As enthalten, macht man den Arbeitsgang (ohne Aufschluß) ebenfalls durch und stellt sich eine Eichkurve auf. Damit man den As-Gehalt der Reagentien berücksichtigen kann, führt man außerdem das ganze Verfahren einschließlich Aufschluß ohne Substanz durch. Ist anzunehmen, daß in 1 g Kohle mehr als 16 µg As enthalten sind, so verwendet man entweder nur einen Teil der Aufschlußlösung oder,

falls nicht mehr als 32 μg As zu erwarten sind, füllt man in die Vorlage 5 ml 0,002 n (statt 0,001 n) Jodlösung, verdünnt nachher mit Wasser auf 10 ml und gibt 1,0 ml Ammonium- sowie 0,4 ml Hydrazinsulfatlösung hinzu.

¹ Mikrochim. Acta (Wien) 1958, 277—294. Nat. Coal Board, Manchester (England).

F. NEUMANN

Der Gesamtgehalt von Pyridinen und Chinolinen aus Kohlenteerfraktionen, die bei niedriger Temperatur destilliert sind, kann nach T. L. CHANG und C. KARR jr.¹ UV-spektralphotometrisch bestimmt werden. Grundlage des Verfahrens ist die Extraktion der Basen im Destillat mit Schwefelsäure und nachfolgende Extraktion aus alkalischer Lösung mit Isooctan. Die Absorption des Extraktes wird bei 260 und 316,5 $m\mu$ gemessen und bei bekannten spezifischen Extinktionen der Pyridine und Chinoline der Gehalt berechnet. — *Arbeitsvorschrift*. 10 ml des Destillats (106° C, 0,2 mm Hg), das 1—2% Basen enthalten soll, werden 3mal mit 20, 10 und 10 ml 10%iger Schwefelsäure extrahiert und die Extrakte in einen 100 ml-Meßkolben gegeben. Dann wird der Rückstand zur Entfernung der sauren Bestandteile 3mal mit je 10 ml 10%iger Natronlauge geschüttelt und die Extrakte verworfen. Man extrahiert nun nochmals den Rückstand 3mal mit 10%iger Schwefelsäure, vereinigt die sauren Extrakte und füllt mit 10%iger Schwefelsäure zur Marke auf. Bei Rohbasen aus Teeren löst man in einem 50 ml Kolben 0,1 g des Rohproduktes in 10%iger Schwefelsäure. Nun werden bei beiden Bestimmungen je 25 ml abpipettiert und je 3mal zur Entfernung noch etwa vorhandener neutraler Öle mit 25 ml Isooctan geschüttelt. Dann gibt man 2 ml der einen oder der anderen Probe in ein kleines Becherglas, verdünnt mit einigen Millilitern Wasser, stellt unter Eiskühlung mit festem Kaliumhydroxyd auf den p_H -Wert 12 ein, überführt in einen 25 ml-Meßkolben, füllt auf und extrahiert 5 ml der alkalischen Lösung in einem Schütteltrichter 3mal mit je 10 ml Isooctan. Die vereinigten Extrakte werden direkt bei 260 und 316,5 $m\mu$ gemessen. Der Gesamtgehalt (in Gramm) errechnet sich nach folgenden Gleichungen: Gramme Chinolin = $F_1 F_2 \cdot A_{316,5} / 15,95$, Gramme Pyridin = $F_1 F_2 \cdot [A_{260} - (A_{316,5} \cdot 23,24 / 15,95)] / 21,25$. — $A_{316,5}$ und A_{260} sind die gemessenen Extinktionen, F_1 ist der Verdünnungsfaktor des Isooctanextraktes (im vorliegenden Beispiel = 1), F_2 der Verdünnungsfaktor der Probe (im vorliegenden Beispiel = 7,5 für das Destillat, — 3,75 für die Rohbasenprobe). Die angegebenen Zahlen sind die mittleren spezifischen Extinktionen aller Pyridine und Chinoline, die in Teeren vorkommen, bei den angegebenen Wellenlängen.

¹ Analyt. Chemistry 30, 971—972 (1958). Bureau of Mines, Morgantown, W. Va. (USA).

H. SPECKER

Die Pyridinbasen in Steinkohlenteeren können nach K. TSUDA, N. IKEKAWA, H. SHINDO und Y. SATO¹ qualitativ und quantitativ mittels IR-Spektroskopie bestimmt werden. Untersucht wurden die Fraktionen bei 148°, 158°, 162,5°, 166,5°, 170°, 173,5°, 177°, 180,5°, 183,5° und 187,5° C. In diesen Fraktionen lassen sich folgende Pyridinbasen nachweisen und bestimmen: β - und γ -Picolin; 2,6-, 2,5-, 2,4-, 2,3-, 3,5- und 3,4-Lutidin; 2,4,6-, 2,3,6-, 2,3,5- und 2,4,5-Collidin; 2,3,5,6-Tetramethylpyridin, 2-Äthyl-4-methylpyridin und ferner 2-Methyl-4-äthylpyridin. Die beiden letzten Basen konnten zum erstenmal in Steinkohlenteeren nachgewiesen werden. Die Arbeit enthält die IR-Spektren der Fraktionen bei 166,5 und 173,5° C von 7—15 μ mit einer Kennzeichnung der Schlüsselbanden der einzelnen Komponenten.

¹ Jap. Analyst. 7, 151—156 (1958) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Univ. Tokyo, Univ. Kyushu, und Takamie Res. Lab., Sonkyo Co., Ltd. (Japan).

H. SPECKER

Analysen von hochsiedenden Kohlenhydrierungsprodukten führen A. G. SHARKELY jr., G. WOOD und R. A. FRIEDEL¹ massenspektrometrisch bei verminderter Elektronenbeschleunigungsspannung durch. Diese Methode haben H. E. LUMPKIN² sowie F. H. FIELD und S. H. HASTINGS³ zur Analyse von ungesättigten und aromatischen Verbindungen in Erdölfractionen eingeführt, um einfache Spektren von fast ausschließlich Molekülonen zu erhalten. Verff. finden in einer Mittelfraktion von 260–276° C 34 Komponenten vom Molekulargewicht 176 bis 250 und in einer phenolischen Fraktion von 273–340° C über 50 Verbindungen vom Molekulargewicht 122–250. Die Analysen werden ausgeführt mit dem CEC Massenspektrometer 21–103 C mit heizbarem Einlaßteil (250° C) bei 7,0 Volt Elektronenbeschleunigungsspannung und 0,001 ml Substanzverbrauch. In 2 Tabellen werden die Ergebnisse mitgeteilt (Massenzahlen der Molekülonen, relative Intensitäten, mögliche Verbindungen).

¹ Chem. and Ind. 1958, 833–834. U.S. Dep. Interior, Bruceton, Pa. (USA). —

² Analyt. Chemistry 30, 321 (1958); vgl. diese Z. 166, 211 (1959). — ³ Analyt. Chemistry 28, 1248 (1956); vgl. diese Z. 156, 42 (1957). F. AULINGER

Erdöl. Im Anschluß an frühere Arbeiten über die Zusammensetzung eines typischen Erdöls¹ haben B. J. MAIR, P. E. EBERLY jr., N. C. KROUSKOP und F. D. ROSSINI² die *Benzinfraktion mit dem Siedebereich von 132–138° C* durch einfache und azeotrope Destillation sowie mit Hilfe der Adsorptionschromatographie in *Konzentrate verzweigter Paraffine, Monocycloparaffine und Bicycloparaffine* aufgetrennt. Aus dem Bicycloparaffinanteil sind 2 Verbindungen isoliert und als *cis-Bicyclo[3,3,0]-octan* mit dem Siedepunkt bei 137,1° C bzw. Bicyclo[3,2,1]-octan mit dem Siedepunkt nahe 138° C identifiziert worden. Der Anteil dieser beiden Verbindungen im Rohöl beträgt 0,06 bzw. 0,008 Vol.-%. Außerdem sind 2 weitere Bicycloparaffine, die bereits früher isoliert werden konnten^{3,4}, versuchsweise identifiziert worden. Es wird vermutet, daß es sich bei dem Bicycloparaffin mit dem Siedepunkt nahe 124,5° C um eine der 4 isomeren Verbindungen des Methylbicyclo[2,2,1]-heptans handelt. Das Bicycloparaffin mit dem Siedepunkt bei 146,7° C wird entweder für eins der 4 Isomeren des Äthylbicyclo[2,2,1]-heptans oder der 9 Isomeren des Methylbicyclo[3,3,0]-octans gehalten.

¹ ROSSINI, F. D., B. J. MAIR und A. J. STREIFF: Hydrocarbons from Petroleum, Reinhold, New York, 1953. — ² Analyt. Chemistry 30, 393–400 (1958). Carnegie Inst. of Technol. Pittsburgh, Pa. (USA). — ³ Am. Petroleum Inst., Research Projekt 6, unpublished data, Carnegie Inst. of Technol., Pittsburgh, Pa. — ⁴ GLASGOW, A. R., jr., R. J. GORDON, C. B. WILLINGHAM, B. J. MAIR und F. D. ROSSINI: Analyt. Chemistry 29, 357 (1957). K. MACHNER

Ringanalysendiagramme für gesättigte Mineralölfractionen. J. CORNELISSEN J. A. WATERMAN und H. J. WATERMAN¹ empfehlen die Ultraschallgeschwindigkeit u , die Oberflächenspannung σ und die Verdet-Konstante V als Mittel zur Bestimmung des Ringgehaltes (R_N) vom gesättigten Mineralölfractionen. Werden σ oder V oder u gegen den Brechungsindex n_D^{20} graphisch aufgetragen, so läßt sich R_N bestimmen. Die Verdet-Konstante V kann durch Auftragen der kinematischen Viskosität gegen n_D^{20} graphisch ermittelt werden, wobei die Abweichungen vom experimentell bestimmten Wert nicht größer als 0,5% sind. — Während der Brechungsindex n , die Dichte d , die Ultraschallgeschwindigkeit u , die Oberflächenspannung σ und die Verdet-Konstante V für die verschiedenen homologen Kohlenwasserstoffreihen einen endlichen Grenzwert besitzen, ist dies nicht der Fall für die Viskosität ν , die einem unendlichen Grenzwert zustrebt. Verff. geben außerdem folgende Diagramme wieder: $\log \nu/u$, u/σ und V/σ . Von diesen läßt sich lediglich das $\log$

ν/σ -Diagramm für die Ringanalyse verwenden. Die Ergebnisse zeigen, daß nicht allgemein die Ringzahl R_N gesättigter Mineralölfractionen aus zwei willkürlich gewählten physikalischen Konstanten hergeleitet werden kann. Auf Grund des u/σ -Diagramms läßt sich die Oberflächenspannung hydrierter Mineralölfractionen aus Messungen der Ultraschallgeschwindigkeit berechnen. Die Eichdiagramme sind der Originalarbeit zu entnehmen.

¹ Brennstoff-Chemie 39, 84—86, 141—145 (1958). Techn. Hochsch., Delft (Niederlande).
H. WUNDERLICH

Ein spektrochemisches Verfahren mit feuchter Veraschung zur Bestimmung von Metallsuren in Petroleumfractionen behandeln J. HANSEN und C. R. HODGKINS¹ in einer Arbeit, die wegen der Bedeutung metallischer Gifte beim katalytischen Kracken besonders wichtig ist. — *Durchführung.* Das zu untersuchende Öl wird mit 40 mg Kupferpulver und 2 g gereinigtem Glycerin in 4 ml konz. Schwefelsäure bei etwa 380—430° C naß verascht. Nach Verbrennen der letzten Kohlereste wird die Asche mit 40 mg Graphitpulver im Mörser gründlich verrieben. Standardmischungen werden entsprechend hergestellt. Analysen- bzw. Standardproben werden in üblicher Weise in die untere Graphitelektrode eingedrückt und der Abstand zur oberen Graphitelektrode auf 6 mm eingestellt. Zur Anregung dient ein Wechselstrombogen von 5 kV und 2 A. Die optische Apparatur besteht aus einem ARL-Industriequantometer mit 1,5 m-Gitter und ARL High-precision Source Unit, Modell C 4700. Mehrfache Analysen von 3 Proben ergaben für Gehalte an Nickel von 0,5—3,1 ppm und Vanadium von unter 0,03—18,5 ppm einen Variationskoeffizienten für diese Elemente zwischen 8 und 12%. In Tabellenform werden einige Analysenwerte für V, Ni und Fe zusammengestellt.

¹ Analyt. Chemistry 30, 368—372 (1958). Esso Res. Engng. Co., Prod. Res. Div., Linden, N. J. (USA).
J. VAN CALKER

Eine Methode zur Schnellbestimmung von Zink in Schmierölen beschreiben T. L. MARPLE, G. MATSUYAMA und L. W. BURDETT¹. Zink kann im Benzol-Methanolgemisch photometrisch mit Dithizonlösung titriert werden. Alkalien und Erdalkalien stören nicht. Zinkgehalte unter 0,1% lassen sich mit einer Genauigkeit von ± 1 —2% erfassen. — *Ausführung.* 0,1 g des zu untersuchenden Öls werden mit Benzol, das 8% Methanol enthält, auf 25 ml verdünnt und ein aliquoter Teil mit 30—50 μ g Zink, wird mit 2 ml absol. Methanol(?) und 50 ml Benzol, das mit Ammoniumacetat gesättigt ist, in die Titrationsküvette eines auf 640 $m\mu$ eingestellten Spektralphotometers gebracht. Die Titration erfolgt mit 0,05%iger Dithizonlösung in Benzol. Jeweils nach Zugabe von 0,1 ml Lösung, wird die Absorption bestimmt. Der Äquivalenzpunkt kann als Schnittpunkt zweier Geraden genau bestimmt werden. Die Anwesenheit anderer Schwermetalle (Co, Ni) äußert sich in einer Deformation der Titrationskurve. Pb und Hg verhalten sich bei der Titration wie das Zink. Quecksilber(II) und Zink lassen sich nebeneinander bei 550 und 600 $m\mu$ bestimmen. Bei der ersten Wellenlänge ergibt sich Hg allein, die zweite Wellenlänge liefert die Summe Zn + Hg. Auch Cu und Zn sind nebeneinander bestimmbar. Blei(II) und Eisen(III) stören das Verfahren. Vergleiche mit einer polarographischen Methode zeigen die Anwendbarkeit des neuen Verfahrens.

¹ Analyt. Chemistry 30, 937—940 (1958). Res. Dep. Union Oil, Brea, Calif. (USA).
H. ZIMMER

Zur Kennzeichnung von festen Paraffinen bedient sich G. KOENIG¹ der selektiven Extraktion mit physikalischer Untersuchung der dabei erhaltenen Fractionen. — *Zur Ausführung* werden 50 g möglichst fein zerkleinertes Material je

50 Std in einem Soxhletapparat nacheinander mit Methanol, Äthanol, Petroläther (40–45° C), n-Hexan und n-Heptan extrahiert. Von den nach Verdampfen der Lösungsmittel zurückbleibenden Fraktionen und dem letzten Extraktionsrückstand bestimmt man die Menge, den Brechungsindex n_D^{20} , den Erstarrungspunkt am rotierenden Thermometer und das Molekulargewicht (MG) nach RAST. Bei graphischer Darstellung der Beziehung Ausbeute—MG erhält man charakteristische Diagramme. Vergleicht man das gefundene MG mit dem aus dem Erstarrungspunkt (absolute Temperatur) nach der Formel $MG = 94,4 \cdot T/(414,5 - T)$ von GROSS und GRODDE², so gewinnt man Aufschluß über den Verzweigungsgrad der Kohlenwasserstoffketten.

¹ Fette u. Seifen **60**, 269–272 (1958). Farbwerke Hoechst A.G., Werk Gersthofen. — ² Oel u. Kohle **16**, 419 (1942). F. NEUMANN

Über die Bestimmung der Ölgehalte in Paraffinen und Paraffingatschen berichtet W. HAGER¹. Es werden 3 Methoden beschrieben (Methode ASTM D721-47, Webau-Gerstewitzer- oder Alkohol-Aceton-Methode und die Acetonmethode), ihr Anwendungsbereich an Hand einer Reihe von Beispielen festgelegt und die Umrechnungsfaktoren bestimmt. Auf Grund der Ergebnisse wird empfohlen, die Bestimmungen nach der *ASTM-Methode* durchzuführen. Dabei wird das zu untersuchende Paraffin unter Erwärmen in Butanon gelöst und die Lösung anschließend auf –32° C abgekühlt. Bei dieser Temperatur fällt das Paraffin aus, während das Öl gelöst bleibt. Ein Teil der Lösung wird abgesaugt und das Öl nach dem Abdampfen als Rückstand bestimmt. Der mittlere Fehler der Bestimmungen beträgt bei Ölgehalten bis zu 1% $\pm 0,05\%$. Es muß jedoch unbedingt darauf geachtet werden, daß die Temperatur von –32° C beim Absaugen des Butanon-Öl-Gemisches genau eingehalten wird. — Die ASTM-Methode, die als Standardmethode für die Bestimmung des Ölgehaltes in *Hartparaffinen und Paraffingatschen* vom Schmelzpunkt 40° C und höher und einem Ölgehalt bis zu 15% gilt, kann auch noch mit Erfolg bei Paraffinmassen mit Ölgehalten bis zu 45% angewendet werden. Der mittlere Fehler beträgt bei Ölgehalten von 1–10% $\pm 0,17\%$ und bei Ölgehalten über 40% $\pm 1\%$.

¹ Chem. Techn. **10**, 351–353 (1958). Inst. org. Grundstoffchemie, Leipzig.

K. MACHNER

Zum Nachweis der Reinheit eines Paraffins für medizinische Zwecke wird von H. J. EICHHOFF und G. TITSCHACK¹ die Fluoreszenz im UV-Licht herangezogen. Nur die Aufnahme typischer Fluoreszenzspektren ist für die Anwesenheit *aromatischer polycyclischer Kohlenwasserstoffe* beweisend. Untersucht werden 5 mm dicke *Paraffinplatten*, in denen polycyclische Kohlenwasserstoffe in verschiedenen Konzentrationen enthalten sind. Die relativen Intensitäten in Abhängigkeit von den Wellenlängen sind für *3,4-Benzpyren*, *Methylcholanthren*, *Anthracen* und *1,2-5,6-Dibenzanthracen* in Kurvenbildern dargestellt. Trägt man die normierten Intensitäten bei gleicher Wellenlänge im doppeltlogarithmischen Maßstab gegen die Konzentrationen auf, so erhält man eine Gerade und kann mit deren Hilfe die Gehalte der einzelnen Kohlenwasserstoffe für unbekannte Proben, sofern es sich um das gleiche Grundmaterial handelt, ablesen. In Konzentrationen von 10^{-3} bis $10^{-4}\%$ lassen sich die erwähnten Kohlenwasserstoffe noch mit hinreichender Genauigkeit bestimmen.

¹ Arzneimittel-Forsch. **8**, 376–379 (1958). Univ. Mainz.

B. ROSSMANN

Phasenübergänge in Wachsen (Schmelzen und Erstarren sowie Umwandlungen des Kristallzustandes) sind gewöhnlich von Änderungen der Infrarotabsorption begleitet. J. M. MARTIN jr., R. W. B. JOHNSTON, H. J. CANNON und M. J. O'NEAL¹

benutzen die am Umwandlungspunkt vieler handelsüblicher Paraffinwachse beobachtete Aufspaltung der bei $13,88\mu$ liegenden Methylen-Absorptionsbande in ein Dublett bei $13,73$ und $13,92\mu$ zur Bestimmung der Umwandlungstemperaturen. Hierzu läßt man die geschmolzene Probe langsam abkühlen und verfolgt die Absorption bei $13,73\mu$ in Abhängigkeit von der Temperatur. Bei graphischer Darstellung geben sich die Umwandlungspunkte durch Knicke in der Kurve zu erkennen.

¹ Analyt. Chemistry **30**, 1005—1006 (1958). Shell Oil Co., Houston, Tex. (USA).

F. NEUMANN

Zur röntgenspektrometrischen Bestimmung von Kupfer und Molybdän in Pflanzen geben V. A. LAZAR und K. C. BEESON¹ ein *Verfahren* an, bei dem man die Proben 48 Std in der Hitze trocknet, pulverisiert und anschließend 10 bis 20 g der Trockenprobe bei 500°C verascht. Der Aschegehalt wird bestimmt und die Probe leicht gemörsert. Mit einem Norelco-Röntgenspektrometer, das mit einer FA-60 Röntgenröhre, Lithiumfluoridkristall, Scintillationszähler mit Diskriminator ausgerüstet ist, messen die Verf. die Intensitäten der $K\alpha$ -Linien von Kupfer und Molybdän, sowie jeweils den Untergrund in der unmittelbaren Nachbarschaft der Linien und gehen mit den Verhältnissen Linie zu Untergrund in entsprechend aufgestellte Eichkurven ein. Bei der Molybdänbestimmung macht es keinen wesentlichen Unterschied in der Reproduzierbarkeit aus, ob die getrocknete Probe direkt oder die veraschte Probe aufgenommen wird, für beide Methoden liegt die Standardabweichung zwischen 3 und 5% relativ. Bei der Kupferbestimmung dagegen bringt die Veraschung eine Streuung von 2,3%, während die Trockensubstanz nur 8% relativ Reproduzierbarkeit liefert. Die Verringerung der Streuung ergibt sich aus dem besseren Verhältnis Signal zu Störung, das durch die Anreicherung erzielt wird. Testkupferbestimmungen in Saatgut nach der beschriebenen Methode zeigen keine guten Ergebnisse, da die Aschezusammensetzung für Saatgut eine andere ist als für Pflanzengewebe, so daß hier eigene Eichkurven aufgestellt werden müssen.

¹ J. Assoc. off. agric. Chemists **41**, 416—419 (1958). Plant, Soil, Nutrition Lab., Agric. Research Service, Ithaca N. Y. (USA).

F. ROSENDAHL

Über eine quantitative Bestimmung von 2(3)-Benzoxazolinon(I) in Roggensamen berichten P. K. HIETALA und A. I. VIRTANEN¹. I wird spektralphotometrisch bei $275\text{m}\mu$ bestimmt, störende Substanzen werden vorher durch Chromatographie auf Cellulosepulver entfernt. — *Arbeitsweise*. 0,3—4 g homogenisierte Roggensamen werden in einem Zentrifugenglas mit 15 ml Wasser versetzt und 20 min unter gelegentlichem Umschütteln in kochendem Wasser erhitzt. Man zentrifugiert ab und überführt die überstehende Lösung in ein 250 ml-Zentrifugenglas. Der Rückstand wird noch 4 mal in gleicher Weise behandelt. Die vereinigten Wasserextrakte werden 4 mal mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wird abgetrennt und zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wird mit wenig Äther in ein 4 ml-Kölbchen übergeführt, erneut eingedampft und in 1,00 ml Cyclohexanabs. Äthanol-Wasser (400:80:1) gelöst. 0,200 ml werden auf den Kopf einer Kolonne mit Cellulosepulver gebracht. Die Kolonne mißt $200\times 9\text{ mm}$ und ist mit 1,7 g Cellulosepulver beschickt. Diese Schicht soll genau 5 cm ($\pm 0,2\text{ cm}$) hoch sein. Vor Gebrauch wird die Kolonne mit Wasser, dann mit 94%igem Äthanol und anschließend 2 mal mit obigem Lösungsmittelgemisch gewaschen. Man spült die Probelösung mit 3 Tr. Lösungsmittel nach und füllt dann das Trennrohr bis zur Nullmarke einer dahinter angebrachten Zentimeterskala mit Lösungsmittel. Wenn das Niveau des Lösungsmittels bis zur Marke 5,6 cm abgesunken ist, sammelt man das

Eluat in einem 10 ml-Meßkolben. I tritt zwischen den Marken 5,6 und 9,0 cm aus der Kolonne aus. Die Fraktion im Meßkolben wird mit abs. Äthanol zur Marke aufgefüllt und die UV-Absorption gemessen. Das Absorptionsmaximum liegt bei 275 m μ ; man nimmt jedoch Messungen im Bereich von 240–300 m μ vor, um die Absorption etwa vorhandener Fremdsubstanzen zu berücksichtigen. Die Eichkurve wird mit 50, 100, 200 und 400 μ g I/10 ml von obigem Lösungsmittelgemisch hergestellt.

¹ Acta chem. scand. (Kopenhagen) **12**, 119–123 (1958). Foundation for Chem. Res., Helsinki (Finnland). G. KAINZ

Den Gehalt an Gesamtgossypol in Baumwollsaatmehl und Baumwollsaatfruchtfleisch bestimmt F. H. SMITH mit einem neuen spektrophotometrischen Verfahren, das sowohl der „p-Anisidin-Methode“ als auch der „A.O.C.S. Tentative Method Ba 8–55“ überlegen ist, da es eine bessere Extraktausbeute gewährleistet. — *Arbeitsweise.* 0,5000 g Baumwollsaatmehl werden gesiebt (40 mesh) in einen 250 ml-Schliffstopfenkolben eingewogen und mit 2 ml 72%igem Äthanol (830 ml 95%iges Äthanol + 0,2 ml Eisessig zu 1000 ml mit Wasser verdünnt) versetzt. Nach 10 min mischt man mit 2 ml frisch dest. Anilin und erhitzt 45 min auf leicht siedendem Wasserbad. Dabei wird das Gossypol in das Dianilinogossypol übergeführt. Gleichzeitig wird als Filter eine Asbest-Hyflo Super Cel-Schicht vorbereitet, indem man Hyflo Super Cel mit 95%igem Alkohol 2 mm dick auf die mit Asbest bedeckte Porzellansiebplatte des Filters aufbringt und zur Entfernung des Alkohols mit Chloroform wäscht. Die Anilinelösung wird mit 60 ml Chloroform 15 min mechanisch geschüttelt und dann unter Saugen durch das Filter in einen 100 ml-Meßkolben filtriert. Kolben und Filter werden mit Chloroform nachgewaschen, das Filtrat wird mit Chloroform auf 100 ml aufgefüllt. 2 ml Filtrat werden mit Chloroform auf 25 ml ergänzt, die Lichtdurchlässigkeit dieser Lösung wird bei 440 m μ gemessen. Vergleichslösungen aus reinem Gossypol oder Dianilinogossypol sind erforderlich. Für die Herstellung von reinem Gossypol ist eine Arbeitsvorschrift angegeben.

¹ J. Amer. Oil Chemists' Soc. **35**, 261–265 (1958). State College Agricult. Engng., Raleigh, N. C. (USA). B. ROSSMANN

Zur Bestimmung von Öl und Rohfett in pflanzlichen Erzeugnissen untersuchen D. A. SHEARER und R. B. CARSON¹ als Lösungsmittel die beiden Petroläther Skellysolve F (30–60° C) und Skellysolve B (60–71° C) im Vergleich zu Diäthyläther. Fast durchweg ergibt Äthyläther (Extraktionsdauer 4 Std) die höchsten Werte. Kaum zurück stehen dahinter die Ergebnisse mit Skellysolve B (16 Std), vor allem bei Ölfrüchten und Getreide. Bei Gras (Heu) und Silage-Futtermitteln hingegen hält Äthyläther einen deutlichen Vorsprung, allerdings nur deshalb, weil er außer Öl und Fett auch noch Farbstoffe und Milchsäure herauslöst. Skellysolve F (4 Std) löst in den meisten Fällen weniger als die beiden anderen Lösungsmittel, was zum Teil vielleicht an der kurzen Extraktionsdauer liegt. Wegen der reineren Extrakte halten die Verff. die Petroläther zur Öl- und Fettbestimmung für geeigneter als Äthyläther.

¹ J. Assoc. off. agric. Chemists **41**, 414–416 (1958). Dep. Agricult., Ottawa (Canada). F. NEUMANN

Das Unverseifbare in Tallödestillaten findet man nach S. T. BAUER, R. E. PRICE und P. R. GILL¹ durch Extraktion aus dem verseiften Material in derselben Höhe, gleichgültig, ob man Diäthyläther oder Petroläther als Lösungsmittel verwendet. — Zur Verseifung fettsäurehaltiger Tallölfractionen genügt eine Kochdauer von 30 min; längeres Kochen bis 120 min vermindert das Unverseifbare

nicht weiter. Dagegen erhält man sogar höhere Werte, wenn man statt mit äthanolischer Kalilauge mit einer siedenden Lösung von KOH in Diäthylenglykol (Kp etwa 250° C) verseift, weil hierbei schon ein Teil der Harz- und Fettsäuren decarboxyliert wird.

¹ J. Amer. Oil Chemists' Soc. **35**, 120—121 (1958). Crosby Chem. Inc., De Ridder, La. (USA). F. NEUMANN

Alle Harzsäuren von der Art der Abietinsäure sind nach L. DESALBRES und R. DUBÉARNÈS¹ mit Hexamethyldiamin als Salze dieser Base fällbar und lassen sich so z. B. von Fettsäuren, welche dabei gelöst bleiben, abtrennen. Man bereitet hierzu eine 33%ige Lösung des rohen Säuregemisches in Methylisobutylketon, erwärmt auf 70° C und versetzt unter Rühren mit einer 50%igen Lösung von Hexamethyldiamin in demselben Lösungsmittel. Beim langsamen Abkühlen scheiden sich Verbindungen von 2 Mol Harzsäure mit 1 Mol der Base kristallin aus.

¹ Bull. Soc. chim. France **1958**, 229—230. Soc. Dérivés Résiniques et Terpéniques. F. NEUMANN

Zur papierchromatographischen Trennung von Gallussäureestern aus Pflanzenmaterial machen L. HÖRHAMMER, H. WAGNER, J. IZQUIERDO und H. ENDRES¹ folgende Angaben: Man bringt die äthanolischen Extrakte der Drogen auf Schl. & Sch.-Papier 2043 b G1 und entwickelt absteigend mit den Systemen: a) Butanol-Eisessig-Wasser (4 + 1 + 5) oder b) Isopropanol-Eisessig-Wasser (7 + 1 + 2). Als Sprühreagens verwendet man eine 2%ige äthanolische Lösung von Eisen(III)-chlorid, während gleichzeitig vorhandene Flavone mittels 5%iger Aluminiumchloridlösung zu erkennen sind. Für Gallussäuremethylester stellen Verff. mit System a) den R_f-Wert 0,80, mit b) 0,17 fest. — Die Isolierung des Gallussäuremethylesters aus Cotinus- und Rhus-Arten durch erschöpfende Extraktion mit 90%igem Methanol, Eindampfen, Aufnahme mit Wasser, Extraktion mit Äther-Benzingemisch (1:1), Chromatographie an einer Polyamidsäule (Perlon) zur Abtrennung der Flavone ist in der Arbeit genau beschrieben.

¹ Arch. Pharmaz., Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **291**, 269—273 (1958). Univ. und Max-Planck-Inst. Eiweiß-, Lederforsch., München. K. SÖLLNER

Zur Bestimmung des Verätherungsgrades von Carboxymethylcellulose (CMC) hält E. WURZ¹ die Fällung als Uranylsalz nach C. V. FRANCIS² für die genaueste Methode, weil sie vom Reinheitsgrad der CMC unabhängig ist, in Lösung ausgeführt wird und auch niedermolekulare, hochverätherte Anteile erfaßt, deren Uranylsalze ebenfalls wasserunlöslich sind. Demgegenüber sind andere Verfahren mit deutlichen Mängeln behaftet. So leidet die beliebte Titration der freien CMC-Säure mit Natronlauge³ darunter, daß bei dem vorangehenden Waschen des CMC-Salzes mit Säure niedrigpolymere, hochverätherte Bestandteile in Lösung und damit verloren gehen und daß faserförmige Präparate zu träge reagieren. Die colorimetrische Messung der durch Hydrolyse mit 50%iger Schwefelsäure gebildeten Glykolsäure mit 2,7-Dihydroxynaphthalin³ wird durch Ligninreste gestört. Aus der Sulfatasche⁴ findet man den Verätherungsgrad nur dann richtig, wenn beigemengtes Natriumsulfat und -chlorid völlig entfernt sind, was praktisch kaum möglich ist, weshalb ihre Reste gesondert bestimmt werden müssen; außerdem werden beim Entsalzen mit 70%igem Methanol die kurzkettigen hochsubstituierten CMC-Moleküle zum Teil entfernt.

¹ Österr. Chemiker-Ztg. **59**, 41—45 (1958). Leoben-Hinterberg (Österreich). —

² Analyt. Chemistry **25**, 941 (1953); vgl. diese Z. **146**, 226 (1955). — ³ EYLER, R. W.: Analyt. Chemistry **19**, 24 (1947). — ⁴ STAWITZ, J.: Seifen, Öle, Fette, Wachse **1956**, Nr. 4, 5 u. 6. F. NEUMANN

Mit der chemischen Analyse von Celluloseacetobutyrate¹ befassen sich W. VOSS und H. REIMSCHÜSSEL¹. Zur Kennzeichnung dieser Mischester bestimmt man die Essigsäure-, die Buttersäure- und die noch freien Hydroxylgruppen und erfaßt gesondert die primären und die benachbarten sekundären (glykolartigen) OH-Gruppen. Die Ergebnisse empfehlen die Verff. nicht wie üblich in Prozenten anzugeben, sondern anschaulicher als Indices, deren Summe 3 beträgt (= Zahl der in einem Glucosebaustein der Cellulose substituierbaren OH-Gruppen). Zu den einzelnen Bestimmungen haben die Verff. bekannte Verfahren in geeigneter Weise abgeändert. — *Ausführung. Essigsäure* (in reiner Acetylcellulose). Man verseift die Einwaage (1 g) mit 50 ml 0,5 n äthanolischer Kalilauge entweder 24 Std unter dauerndem Schütteln bei Zimmertemperatur oder indem man 10 min auf 60° C erwärmt und anschließend noch 1,5 Std bei Raumtemperatur schüttelt, titriert mit 0,5 n Salzsäure gegen Phenolphthalein, gibt 5 ml derselben Salzsäure im Überschuß dazu und titriert mit Kalilauge wieder zurück. — *Buttersäure und Essigsäure*. Man schüttelt 0,5 g Acetobutyrat mit 15 ml 0,5 n äthanolischer Kalilauge 3 Tage bei 20° C, setzt 15 ml Wasser hinzu, filtriert, wäscht mit Wasser und verdünnt auf 100 ml. Zur Bestimmung der *Gesamtsäure* versetzt man 10 ml mit 1 ml Phosphorsäure (D 1,7), destilliert die organischen Säuren mit Wasserdampf und titriert sie mit 0,1 n Natronlauge. Zur Bestimmung der *Buttersäure* werden weitere 10 ml fast trocken gedampft, der Rückstand 2 mal mit 10 ml Wasser aufgenommen und wieder eingedampft (um den Alkohol völlig zu vertreiben), darauf wird die Buttersäure (je nach vermuteter Menge) mit 7,5–30 ml 0,25 n Kaliumdichromatlösung und der gleichen Menge konz. Schwefelsäure durch 1stündiges Kochen unter Rückfluß zu Essigsäure und CO₂ oxydiert, die Lösung auf 100 ml verdünnt und in 25 ml der Dichromatüberschuß jodometrisch titriert. — *Freie Hydroxylgruppen*. In einem mit Glasschliff dicht verschließbaren Kölbchen erhitzt man 20 mg Substanz mit 1 ml Essigsäureanhydrid-Pyridin (1 + 19) 24 Std auf 100° C (nebenher Blindversuch). Danach zersetzt man durch Einleiten von Wasserdampf das überschüssige Anhydrid, destilliert die freie Essigsäure über und titriert sie mit 0,1 n Natronlauge. Die Differenz zwischen den Ansätzen mit und ohne Substanz entspricht den gesamten freien Hydroxylgruppen. — *Primäre Hydroxylgruppen*. Man löst 5 g Substanz in 50 ml Pyridin, erwärmt mit 5–10 g Triphenylmethylchlorid 24 Std auf 75° C, verdünnt mit dem halben Volumen Aceton, filtriert durch Watte, fällt das Reaktionsprodukt mit Wasser aus, wäscht und trocknet es bei 105° C. Aus 1 g davon spaltet man Triphenylcarbinol durch Auflösen in 10 ml konz. Schwefelsäure ab, fällt es mit 100 ml Wasser aus und bestimmt es gravimetrisch. — *Glykolgruppierungen* ermittelt man durch Oxydation mit Bleitetraacetat. Hierzu suspendiert man 1 g Einwaage in 50 ml Tetrachlorkohlenstoff, fügt 50 ml 0,1 n Bleitetraacetatlösung in Eisessig hinzu, schüttelt bei 20° C, entnimmt in Abständen von einigen Stunden je 10 ml und titriert den Tetraacetatrest, indem man 50 ml einer Lösung von 250 g Kaliumacetat und 10 g Kaliumjodid in 1 l zusetzt und nach 5 min mit 0,1 n Natriumthiosulfatlösung titriert. Wenn die Ergebnisse konstant werden, ist die Oxydation beendet. Wegen der Titeränderung der Bleitetraacetatlösung ist täglich ein Blindversuch mit anzusetzen.

¹ Makromolekulare Chem. 27, 101–109 (1958). Univ. Halle-Wittenberg und VEB Filmfabrik Agfa Wolfen. F. NEUMANN

Zur Unterscheidung von Aldehyd- und Ketogruppen in den Oxydationsprodukten von Polyenen eignet sich nach J. P. CRITCHLEY, J. FRIEND und T. SWAIN¹ die stark verschiedene Reaktionsgeschwindigkeit von Aldehyden und Ketonen bei der Reduktion mit Natriumborhydrid und bei der Umsetzung mit Carbonylreagentien wie Methylamin, Hydroxylamin und Semicarbazid. Aldehyde

reagieren in allen diesen Fällen erheblich schneller als Ketone. Im Mikromaßstab verfolgt man die Umsetzungen am besten spektrophotometrisch. Bei der *Reduktion* genügt es, einige Kristalle von Natriumborhydrid in die Meßküvette zur alkalischen Lösung der Analysensubstanz zu geben und die Änderung der optischen Dichte entweder bei dem Absorptionsmaximum des Ausgangsmaterials oder dem des Reaktionsproduktes zu beobachten. Aldehyde sind meist schon nach 10 min vollständig reduziert, während Ketone dazu wenigstens 1 Std benötigen. — Mit *Methylamin* reagieren unter den von G. A. J. PITT, F. D. COLLINS, R. A. MORTON und P. STOK² angegebenen Bedingungen in 1 Std praktisch überhaupt nur Aldehyde. — Zur Umsetzung mit *Hydroxylamin* verreibt man 1,2 g des salzsauren Salzes mit 0,7 g Lithiumhydroxyd unter Äthanol, filtriert und verdünnt nach 1stündigem Stehen auf 10 ml. Von dieser Lösung gibt man je 4 Tr. in die Küvetten mit Analysen- bzw. Blindlösung und beobachtet ebenfalls die Veränderung der optischen Dichte. Aldehyde reagieren in 30 min verschieden weit, wogegen Ketone sich in 1 Std noch nicht merkbar verändern. Mit wachsender Länge der Polyenkette werden indessen die Aldehyde reaktionsträger. — Mit Semicarbazid reagieren schon die Aldehyde so langsam, daß dieses Reagens hier analytisch uninteressant ist. — Bei hydroxylhaltigen aromatischen Aldehyden und Ketonen erhält man nur mit Natriumborhydrid eindeutige Ergebnisse.

¹ Chem. and Ind. 1958, 596–597. Univ. Cambridge und Dep. Sci. Ind. Res. (England). — ² Biochemic. J. 59, 122 (1955). F. NEUMANN

Zur Halbmikrobestimmung von Chlor in Polyvinylchlorid und verwandten Polymeren verbrennen J. HASLAM und J. I. HALL¹ die Einwaage mit Natriumperoxyd und titrieren das Chlorid potentiometrisch mit Silbernitrat. — *Arbeitsweise.* In einer Edelstahlbombe von 2 ml Rauminhalt vermischt man 20 mg Analysesubstanz mit 60 mg 3 Std bei 100° C getrockneter löslicher Stärke und 1 g Natriumperoxyd, zündet elektrisch, löst nach dem Abkühlen die erstarrte Schmelze in 10 ml Wasser, kocht 15 min, um das überschüssige Peroxyd zu zerstören, gibt konz. Salpetersäure hinzu, bis die Reaktion eben sauer wird (Indicator Methylrot), macht mit 10% iger Natronlauge wieder schwach alkalisch, neutralisiert mit 2 n Salpetersäure, fügt davon 0,25 ml in Überschuß hinzu (Gesamtvolumen etwa 30 ml) und titriert potentiometrisch mit 0,02 n Silbernitratlösung. Nebenher ermittelt man auf dieselbe Weise von den Reagentien den Blindwert. — Die Methode ist auch anwendbar auf Copolymere, welche außer Chlor noch Stickstoff enthalten.

¹ Analyst 83. 196–198 (1958). Imp. Chem. Ind. Ltd., Welwyn Garden City, Herts. (England). F. NEUMANN

Kleine Mengen Aceton in monomerem Methylmethacrylat (MM) bestimmen Y. TAKAYAMA und F. TOKIWA¹ spektrophotometrisch als Jodoform. — *Arbeitsvorschrift.* Man versetzt 7 ml Jodlösung (4 g Kaliumjodid und 20 g Jod gelöst in 80 ml Wasser) mit 2 ml 25% iger Natronlauge; falls die Mischung nicht orangegelb gefärbt ist, fügt man tropfenweise mehr Jodlösung hinzu. Hiermit schüttelt man 1 ml MM, welches höchstens 0,4 mg Aceton enthalten soll, ununterbrochen 5 min bei Raumtemperatur, wobei man die orangegelbe Färbung notfalls durch Nachgeben von Jodlösung aufrecht erhält. Danach entfärbt man mit 5% iger Natriumthiosulfatlösung, schüttelt das entstandene Jodoform mit 14 ml Chloroform aus (+ 1 ml MM = 15 ml Gesamtvolumen), wäscht mit der gleichen Menge Wasser, trocknet die Lösung durch Filtrieren über Natriumsulfat und mißt die Absorption in 1 cm-Zellen bei 347 m μ gegen Wasser. Mit wäßriger Acetonlösung und 15 ml Chloroform bereitet man auf dieselbe Weise eine Eichkurve. — Wendet man mehr

als 1 ml MM an, so erfaßt man das Aceton unvollständig, weil die Durchmischung beim Schütteln mangelhaft ist.

¹ Bull. chem. Soc. Japan **31**, 369–372 (1958). Mitsubishi Rayon Co., Ltd., Kyobashi, und Sci. College, Shinjuku-ku, Tokyo (Japan). F. NEUMANN

Biphenyl in Polyphenylen (Wärmeübertragungsflüssigkeit) bestimmt man nach L. SILVERMAN und M. E. SHIDELER¹ am besten spektrophotometrisch in einem Wasserextrakt des Analysenmaterials. Wasser löst bis zu 8 mg Biphenyl im Liter, aber viel weniger von den 3isomeren Terphenylen und den höheren Polyphenylen, so daß diese nicht stören. — *Arbeitsweise*. Man läßt 500 ml Wasser mit Einwaagen, welche höchstens 2 mg Biphenyl enthalten, in einem dicht verschlossenen Gefäß bei 55° C entweder 40 Std in einem Wärmeschrank oder 24 Std in einem Wasserbad mit Thermostat stehen, kühlt ab und mißt die Absorption der Lösung bei 247–250 m μ gegen reines Wasser. In 20 mg Einwaage kann man noch 20 μ g Biphenyl erfassen (= 0,1%), in größeren Einwaagen noch niedrigere Konzentrationen.

¹ Anal. chim. Acta (Amsterdam) **18**, 540–546 (1958). North Americ. Aviation, Inc., Canoga Park, Calif. (USA). F. NEUMANN

Zur Bestimmung von Phosphor in Polyäthylenterephthalat zerstört man nach G. TELEP und R. EHRLICH¹ die organische Substanz mit Schwefelsäure, Salpetersäure und Perchlorsäure und mißt die mit Molybdat durch nachfolgende Reduktion entstehende Blaufärbung spektrophotometrisch. Je nachdem, ob man im Halbmikro- oder im Mikromaßstab arbeitet, ist die Arbeitsweise etwas verschieden. — *Halbmikromethode*. Man erwärmt 1 g Einwaage (mit etwa 0,25 mg P) mit 10 ml konz. Schwefelsäure und 2 ml konz. Salpetersäure, gibt nach dem Einsetzen der Oxydation tropfenweise konz. Salpetersäure nach, bis am Ende die Lösung strohgelb bleibt, kühlt ab, fügt 1–2 ml 72%ige Perchlorsäure hinzu, kocht ein, bis reichlich Perchlorsäurenebel auftreten, kühlt, verdünnt mit Wasser auf etwa 50 ml, neutralisiert mit Ammoniak (Lackmus) und verdünnt weiter auf 250 ml. Zu 25 ml dieser Lösung gibt man 20 ml „Reduktionslösung“ (kurz vor Gebrauch mischt man 25 ml 2,5%ige Natriummolybdatdihydratlösung in 10 n Schwefelsäure mit 10 ml 0,15%iger wäßriger Hydrazinsulfatlösung und verdünnt auf 100 ml), verdünnt auf 50 ml, erwärmt 15 min im siedenden Wasserbad und mißt die Absorption bei 830 m μ gegen eine Vergleichslösung, welche man durch Verdünnen von 20 ml Reduktionslösung auf 50 ml und 15 min langes Erwärmen im Wasserbad bereitet. — Bei der *Mikromethode* schließt man 5 mg Substanz (0,5 μ g P) mit 1 ml konz. Schwefelsäure und 5 Tr. 72%iger Perchlorsäure (also ohne Salpetersäure) auf, bis alle Perchlorsäure verrauchte ist, verdünnt mit etwa 15 ml Wasser, fügt 20 ml Reduktionslösung (diesmal 25 ml 1%ige Ammoniummolybdat-tetrahydratlösung in 2,5 n Schwefelsäure mit 10 ml 0,15%iger Hydrazinsulfatlösung vermischt und auf 100 ml verdünnt) und Wasser bis zum Gesamtvolumen von 50 ml dazu, erwärmt auf dem Wasserbad und mißt die Absorption. Mit bekannten Phosphatmengen stellt man eine Eichkurve für 0,5–4 μ g P bzw. 5 bis 50 μ g P in 50 ml Lösung her. — Bei einem Gehalt von durchschnittlich 0,0252% H_3PO_4 beträgt die Standardabweichung 0,00186%.

¹ Analyt. Chemistry **30**, 1146–1148 (1958). E. I. du Pont de Nemours & Co., Inc., Kinston, N.C. (USA). F. NEUMANN